

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

## **FAKULTA TEXTILNÍ**

### **DISERTAČNÍ PRÁCE**

Ing. Miroslava Znojilová

#### **Termomechanické vlastnosti PET/ PEN vláken a jejich vyhodnocování pomocí metodiky Six Sigma**

Thermomechanical properties of PET/ PEN fibres and their evaluation by Six Sigma method

Název disertační práce:	Termomechanické vlastnosti PET/ PEN vláken a jejich vyhodnocování pomocí metodiky Six Sigma
Autor:	Ing. Miroslava Znojilová
Obor doktorského studia:	Textilní a materiálové inženýrství
Forma studia:	Kombinovaná
Školící pracoviště:	KTM TU v Liberci
Školitel:	Prof. Ing. Jiří Militký Csc.
Rozsah práce	
Počet stránek textu:	139
Počet obrázků:	69 (včetně grafů)
Počet tabulek:	23
Počet příloh:	3

### Prohlášení:

Prohlašuji, že předkládanou disertační práci jsem vypracovala samostatně pod vedením školitele Prof. Ing. Jiřího Militkého Csc a s použitím uvedené literatury.

.....

## Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala Prof. Ing. Jiřímu Militkému Csc. a Ing. Miroslavě Maršákové a všem ostatním za podporu, pomoc a cenné rady.

## Anotace

Polyesterová vlákna patří k nejdůležitějším syntetickým vláknům a jejich použití a význam stále roste. Velmi často jsou tato vlákna různě modifikována a upravována podle jejich použití.

V této práci byla použita speciální PET vlákna s různým procentuálním zastoupením PEN složky a to v rozmezí od 0% až po 20%. U těchto vláken byly předpokládány zlepšené termické a mechanické vlastnosti.

Dle účelu použití a vzhledem k požadovaným vlastnostem byly zkoumány následující termické vlastnosti - teplota tání, zesklnění a krystalizace a mechanické charakteristiky, tažnost a pevnost vláken doplněné ještě o hodnoty jemnosti.

Práce je členěna do pěti kapitol, kde v literárním průzkumu jsou popsány dosavadní poznatky o daném materiálu, struktuře, vlastnostech, měřících metodách a metodice Six Sigma.

V kapitole Experimentální část jsou zmíněny použité metody a zařízení na kterých byl experiment prováděn – aparatura Vibrodyn /Vibroskop, TMA, DSC a DMA. Získané hodnoty jsou zaznamenány v kapitole „Výsledky měření „ a jejich vyhodnocení je popsáno v následující části, kde k hodnocení byla použita metodika Six Sigma a celá práce je zde představena jako projekt na vývoj nového výrobku. Shrnutí výsledků a vyhodnocení úspěšnosti projektu je popsáno v závěrečné kapitole.

## The Annotation

Polyester fibres belong to the most important polymer fibres and their scope of use and its importance continue to grow up. The polyester fibres are very often modified and treated by purpose of application.

In this work have been used special nondrawn PET fibers with variation of PEN present within the range of 0 to 20 percent. For this fibres has been predicted better thermal and mechanical characteristics.

For the purpose of use and requested characteristics has been tested following thermal characteristic - Melting temperature, Glass transition temperature and temperature of Crystallization, mechanical characteristics - elongation at break, strength and completed of fibers density.

This work is divided into five chapters, in literary research are described as contemporary knowledge about material, structure, behavior, measurement methods and Six Sigma methodic.

In Experimental part were used measurement method and equipment, For this experiment was provided - apparatus Vibrodyn/ Vibroskop, TMA, DSC and DMA. Obtained data are registered in chapter - Measurement results - and their evaluation is described in next chapter. For evaluation has been used Six Sigma method and whole work is introduce there as development project. Summary of results and finished evaluation is in final chapter.

## Die Annotation

Polyesterfaserstoffe gehören zu der wichtigsten Chemiefaser, deren Verwendung und Bedeutung ständig wächst. Je nach Verwendung werden die Faserstoffe sehr oft modifiziert und aufbereitet.

In dieser Applikation wurden spezielle PET Fasern verwendet, bei denen der PEN Anteil zwischen 0% und 20% liegt. Bei diesen Fasern wurden verbesserte thermische und mechanische Eigenschaften vorausgesetzt.

Je nach Verwendungszweck und mit Berücksichtigung von gewünschten Eigenschaften wurden folgende thermische Eigenschaften untersucht: die Schmelztemperatur, die Verglasung und Kristallisation, mechanische Kennlinien, die Ziehbarkeit und Festigkeit der Fasern, ergänzt um Feinheitwerte.

Die Arbeit ist in fünf Kapiteln gegliedert, wo in der literarischen Forschung die bisherigen Erkenntnisse über dem Material, seiner Struktur, seinen Eigenschaften, den Messmethoden und der Six Sigma Methodik beschrieben sind.

In dem Experimentalen Teil sind die verwendeten Methoden und die Anlagen an denen die Untersuchungen durchgeführt worden sind – Apparatur Vibrodyn/Vibroskop, TMA, DSC und DMA- beschrieben.

Die erhaltenen Ergebnisse sind im Kapitel „Messergebnisse“ vermerkt. Auswertung der Messergebnisse findet man in dem nächsten Teil, wobei zu der Auswertung die Methodik Six Sigma verwendet wurde. In diesem Teil ist die gesamte Arbeit als ein Projekt für Neuproduktentwicklung vorgestellt.

In letztem Kapitel ist dann die Zusammenfassung und Auswertung des Projekterfolges beschrieben.

## Použité zkratky:

PET	polyetylén tereftalát
PEN	polyetylén naftalén
DSC	diferenční snímací kalorimetrie
DMA	dynamická mechanická analýza
TMA	termická mechanická analýza
KTM	katedra textilních materiálů
FMEA	failure mode effect analysis
DOE	design of experiment (plánování experimentu)
QFD	quality functional deployment
TPM	thought map (myšlenková mapa)
MSA	measurement system analysis
cp/ cpk	capability process (schopnost procesu)
PPM	parts per milion
SEV	severity (závažnost)
OCC	occurance (četnost výskytu)
DET	detection (detekovatelnost)
RPN	risk priority number (míra rizika)
SPC	statistical process control
USL	horní mez intervalu spolehlivosti
LSL	dolní mez intervalu spolehlivosti
ANOVA	analýza rozptylu

např.	například
obr.	obrázek
resp.	respektive
tab.	tabulka
tzv.	takzvaně

C	tepelná kapacita [J/K]
$E_k$	komplexní modul v tahu [MPa]
$E'$	reálná část modulu pružnosti [MPa]
$E''$	imaginární část modulu pružnosti [MPa]
G	volná entalpie [J]
H	entalpie [J]
$\Delta H$	změna entalpie [J]
n	Avramiho exponent [-]
p	tlak [Pa]
Q	teplo [J]
S	entropie [J/K]
T	termodynamická teplota [K]
$T_c$	teplota studené krystalizace [°C]
$T_g$	teplota skelného přechodu [°C]
$T_f$	teplota při fixaci [°C]
$T_m$	teplota tání [°C]
$\Delta T$	rozdíl teplot [°C]
U	vnitřní energie [J]

$V$	objem [m <sup>3</sup> ]
$\varepsilon$	deformace [%]
$\lambda$	tepelná vodivost
$\beta$	koeficient objemové roztažnosti [K <sup>-1</sup> ]
$\Theta$	krystalický podíl [-]
$\sigma$	napětí [Pa]
$\operatorname{tg}\delta$	ztrátový činitel [-]



Použité zkratky:	7
1. Úvod	11
2. LITERÁRNÍ PRŮZKUM	13
2.1. STRUKTURA POLYMERŮ	13
2.1.1 MOLEKULOVÁ STRUKTURA	16
2.1.2. NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA	16
2.1.2.1. KRYSTALICKÁ ČÁST	18
2.1.2.2. AMORFNÍ ČÁST	19
2.1.3. STRUKTURA POLYETYLENTEREFTALATOVÝCH VLÁKEN	20
2.1.3.1. MODIFIKACE PET VLÁKEN	22
2.1.3.2. PET/PEN VLÁKNA A JEJICH PŘÍPRAVA	23
2.2. TERMICKÉ A TERMOMECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH VLÁKEN	25
2.2.1 TERMICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	25
2.2.1.1. VLIV STRUKTURY NA TEPLITU ZESKELNĚNÍ	27
2.2.1.2. VLIV STRUKTURY NA TEPLITU TÁNÍ	29
2.2.1.3. FIXACE	30
2.2.2. TERMOMECHANICKÉ VLASTNOSTI VLÁKEN	32
2.2.2.1. DYNAMICKO – MECHANICKÉ VLASTNOSTI	33
2.2.2.2. DEFORMAČNÍ CHOVÁNÍ POLYMERŮ	36
2.3. METODY SLOUŽÍCÍ KE SLEDOVÁNÍ PARAMETRŮ NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURY VLÁKEN	38
2.3.1. TERMICKÉ METODY	38
2.3.1.1. DIFERENČNÍ SNÍMACÍ KALORIMETR DSC	41
2.3.1.2. DYNAMICKO MECHANICKÝ ANALYZÁTOR DMA	44
2.3.2 ZÁKLADNÍ TERMOANALYTICKÉ VELIČINY	46
2.4.METODY VYHODNOCOVÁNÍ ZKOUMANÝCH VLÁKEN –	48
METODIKA SIX SIGMA	48
2.4.1. TPM – MYŠLENKOVÁ MAPA	50
2.4.2. PROCESNÍ A FUNKČNÍ MAPA	51
2.4.3. QFD – QUALITY FUNCTIONAL DEPLOYMENT	53
2.4.4. DFMAT - DESIGN FOR MANUFACTURING, ASSEMBLY, TEST	55
2.4.5. DOE – DESIGN OF EXPERIMENT	55
2.4.6. STATISTICAL ASSESMENT METHOD	57
2.4. 7. MSA – MEASUREMENT SYSTEM ANALYSIS	57
2.4.8. ZPŮSOBILOST PROCESU – cp a cpk	60
2.4.9. FMEA – FAILURE MODE and EFFECT ANALYSIS	61
2.4.10. KONTROLNÍ PLÁN	64
2.4.11. SPC – STATISTICAL PROCESS CONTROL	65
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	67
3.1.MATERIÁL	67
3.2.ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY VLÁKEN	67
3.3.POPIS POUŽITÝCH MĚŘÍCÍCH METOD A ZAŘÍZENÍ	68
3.3.1. VIBRODYN, VIBROSKOP 400	68
3.3.2. TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA (TMA)	69
3.3.3. DYNAMICKO MECHANICKÁ ANALÝZA - (DMA)	71
3.3.4. DIFERENČNÍ SNÍMACÍ KALORIMETR – DSC 6	73
4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ	78

4.1. VÝSLEDKY MĚŘENÍ NA APARATUŘE VIBRODYN/VIBROSKOP 400.....	81
4.2. VÝSLEDKY MĚŘENÍ TMA.....	92
4.3. VÝSLEDKY Z MĚŘENÍ NA PŘÍSTROJI DMA.....	94
4.4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ NA DSC.....	96
5. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ DLE METODIKY SIX SIGMA A DISKUZE.....	103
6. ZÁVĚR.....	139
Použitá literatura:.....	142
7. SEZNAM PŘÍLOH.....	143

# 1. Úvod

V současné době nám nejmodernější technologie a metody umožňují vyrábět z polymerů vlákna, která díky svým vlastnostem mohou nahradit nebo i překonat vlastnosti vláken přírodních. Je rovněž velmi důležité nalézt optimální poměr mezi požadavky trhu a vyvíjenými materiály a to jak z hlediska nákladů na jejich vývoj, tak z hlediska časové náročnosti a získaných výsledků.

V této práci se zaměříme na způsob vedení vývoje a výzkumu nových materiálů. Jako ukázka tohoto nového přístupu byla zvolena speciální vlákna PET/PEN společnosti DuPont. Jedná se o nový druh vláken, u kterých výrobce uvádí výrazné zlepšení mechanických vlastností, zejména odporu materiálu proti namáhání, dále zlepšení tepelných vlastností materiálu – zvýšení teploty zesklnění.

Nejprve se zde seznámíme s vlastními zkoumanými PET/PEN vlákny a jejich strukturou. Více se zde zaměříme na zkoumání vláken v oblasti termických vlastností, které jsou důležité a v mnoha případech rozhodující pro volbu vhodných parametrů zpracování a použití vláken. Závisí, podobně jako jiné vlastnosti na chemickém složení polymerů a na nadmolekulární struktuře vláken. Patří sem vlastnosti jako je tepelná kapacita, tepelná vodivost a jejich změny v závislosti na teplotě. Dále latentní teplo tání, tepelná roztažnost, teplota tání a teplota zesklnění.

Hlavní část měření byla prováděna na přístrojích DSC.6 (Differential Scanning Calorimetry), DMA( Dynamic Mechanical Analysis) a TMA (Thermomechanical Analysis). Výsledky těchto měření byly ještě rozšířeny o hodnoty jemnosti, tažnosti a pevnosti vláken získané na přístroji Vibrodyn – Vibroskop a o hodnoty ze zkoušky pevnosti v tahu na aparatuře Tira Test.

Jak již bylo naznačeno důležitým kritériem v posuzování zkoumaných vláken byl účel použití vláken v praxi. Výrobce předpokládal využití daných vláken při výrobě výztužných kordů do pryžové matrice například pro výrobu pneumatik nebo různých pryžových výrobků zatížených zvýšeným namáháním při vyšších provozních teplotách nebo při jejich náhlém střídání.

Teoretickou část lze rozdělit na tři samostatné, avšak navzájem spolu korespondující celky. První, kde budeme seznámeni se základními informacemi o vláknech a o jejich charakteru, druhou zabývající se testovacími metodami, kterými daná vlákna a jejich vlastnosti byla měřena. Poslední a nejvíce rozsáhlá část je část projektová, která je zaměřena

na požadavky trhu s využitím metodiky Six Sigma a dalších moderních metod vedení projektu. Zde je nutné podotknout, že v praxi bývá postup trochu odlišný a prověření poptávky trhu – tzv. VOC (Voice of Customer) je prvním impulsem k vývoji nového produktu. V této práci byl zvolen poněkud odlišný postup – výrobcem byla vyvinuta vlákna na bázi PET s rozdílným zastoupení naftalenových jader v řetězci a na základě vlastností těchto vláken byl stanoven optimální výrobek vzhledem k očekávání zákazníka – vysoce pevná, termicky odolná vlákna.

Za cíl si tato disertační práce klade v první řadě ověřit výrobcem deklarované zlepšení vlastností zkoumaných vláken - zvýšení mechanické odolnosti a zlepšení termických vlastností v závislosti na vyšším poměru naftalenových jader v řetězci tereftalátu. Dále představit a aplikovat v práci metody Six Sigma a DFSS a ukázat možný způsob vedení projektu na vývoj nových materiálů. A v neposlední řadě nalézt optimální stav mezi požadovanými vlastnostmi vláken vzhledem k požadavkům trhu – jejich využití v praxi a jejich materiálovým složením a porovnáním dosažených vlastností se stávajícími materiály, které se běžně pro daný účel používají.

## 2. LITERÁRNÍ PRŮZKUM

V této kapitole budou popsány základní znalosti o struktuře zkoumaného polymerního materiálu, způsobu jejího zkoumání a v neposlední řadě nástroje metodiky six sigma, podle které byla získaná data dále zpracována a vyhodnocena.

### 2.1. STRUKTURA POLYMERŮ

Znalosti struktury vláken jsou velmi důležité. Umožňují předvídat nejen vlastnosti polymerů, ale také jejich záměrné modifikace vyvolané změnami struktury. Z tohoto důvodu patří sledování struktury k základním úlohám fyziky polymerů.[1]

Přírodní i chemická vlákna jsou nejčastěji tvořena semikrystalickými polymery s lineárně orientovanými řetězci. Tyto řetězce jsou spojeny sekundárními vazbami. V důsledku orientace jsou tyto útvary anizotropní.

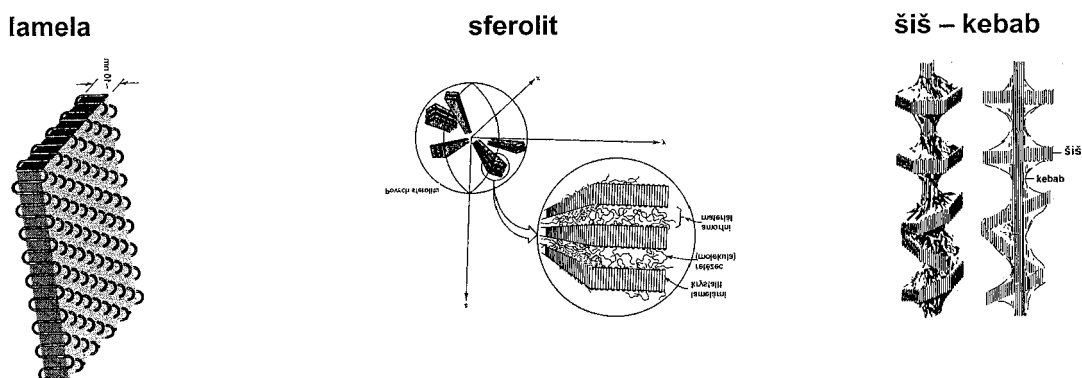
Poprvé byla krystalická struktura popsána v první polovině 19. století a to u přírodních materiálů (celulóza, vlna). S vývojem techniky se tyto metody a teorie zdokonalovaly.

Za nejstarší je možné považovat teorii micelární (Nagel), která popisuje strukturu jako krystalické micely obklopené materiálem neurčité povahy.

Další teorie, která nahradila teorii micelární byla teorie kontinuity. Ke vzniku této teorie vedlo popsání makromolekuly. Krystalický polymer byl považován za velký spojitý krystal s řadou různých poruch v uspořádání. Tyto nedokonalosti byly spojovány s konci makromolekulárních řetězců, avšak tato teorie nenašla širšího uplatnění, proto byla vyvinuta teorie nová tzv. teorie rozřepené micely.

U této teorie bylo nejdůležitější, že kromě toho, že dokázala uspokojivě vysvětlit mechanické a některé fyzikální vlastnosti materiálu, připustila existenci oblastí s různou mírou uspořádanosti tzv. mezomorfni struktury. Tento předpoklad se s příchodem elektronové mikroskopie potvrdil.

Ve srovnání s nízkomolekulárními látkami je struktura polymerů komplikovanější. I v nejjednodušším případě obsahují polymery řetězce stejného chemického složení, ale různé délky a různých konformací. Dále se mohou jednotlivé řetězce vzájemně více či méně seskupovat, takže vytvářejí oblasti s perfektním trojrozměrným uspořádáním – oblasti krystalické, celé spektrum hůře uspořádaných oblastí – semikrystalické a oblasti zcela neuspořádané – amorfni. Všechny tyto oblasti mohou mít ještě různou orientaci vzhledem k ose vlákna.



Obr. 2.1: Schématické znázornění charakteristických polymerních struktur

Syntetické makromolekuly se vyznačují různou velikostí a rozložením molekul. Rozpuštěné či roztavené makromolekuly zaujímají konformaci nahodilého klubka, zatímco makrokonformace lineárních makromolekul v pevném stavu jsou často odlišné. Ve skelném stavu, vzniklém solidifikací nedochází ke změně makrokonformace s časem, ta je „zamrzlá“ při teplotě  $T_g$ . Makromolekuly, které nejsou uspořádány nebo které jsou velmi rychle zchlazeny, tudíž nemohou dostatečně zkrystalizovat, tvoří skla. Zatímco makromolekuly s pravidelnou strukturou při chlazení zpravidla krystalizují. Proces krystalizace je velmi komplikovaný a je ovlivněn velikostí a flexibilitou polymerních molekul.

Krystalizace z taveniny či roztoku probíhá postupným natahováním skládaných řetězců, avšak některé dlouhé molekuly nejsou schopny dosáhnout takovéto konformace v daném čase a proto vznikají řetězce skládané. Ty jsou metastabilní a za určitých podmínek u nich dochází k reorganizaci krystalů. Tato reorganizace se může projevit vzrůstem teploty tání.

Díky své délce makromolekuly participují v několika krystalických a amorfních seskupeních. Popis takovéto struktury zahrnuje znalost hmotnostního zlomku krystalinity, krystalovou strukturu, velikost, tvar a defekty krystalů, ale i různé odchylky vyskytující se při změně amorfni na krystalickou strukturu.[18]

Růst krystalů má nejméně dvě fáze, nukleaci a vlastní růst. Termická analýza je schopna sledovat celkovou rychlost krystalizace sledováním vývoje tepla krystalizace.

Průběh rychlosti krystalizace lze vyjádřit pomocí Avramiho rovnice :

$$1-\Theta = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

Kde  $\Theta$  je krystalický podíl,  $k$  je rychlostní konstanta zahrnující informace o nukleaci, lineárním růstu krystalů a jejich geometrii,  $t$  je doba krystalizace, časový exponent krystalizace  $n$  jež může nabývat hodnot 1 až 4 a to dle charakteru nukleace a růstu krystalů.[6, 8]

Obecně můžeme rozlišit dva pevné stavy, krystalický a skelný stav. Hlavním molekulárním pohybem v pevném stavu je vibrační pohyb, případně rotační pohyb postranních skupin. Rovnovážná poloha, kolem níž dochází k vibracím nebo rotacím molekul či atomů, je fixována. U krystalů jsou tyto rovnovážné polohy uspořádány do pravidelné krystalové struktury. Při nepříliš nízké teplotě jsou tepelné kapacity skel a krystalů podobné. Ve většině případů je specifický objem skel větší než krystalů. Zamrznutí skla proběhne při teplotě, která závisí na rychlosti chlazení a tlaku. Pomalu chlazená nebo temperovaná skla mají nejmenší specifický objem. Mechanické vlastnosti skel se mění ještě více než objem v důsledku tepelné historie.

Pro kapalný stav je charakteristická téměř lineární teplotní závislost kalorimetricky měřených tepelných kapacit v poměrně velkém teplotním rozsahu. Přitom se uplatňuje kromě vibračního příspěvku i příspěvek volného objemu, jehož velikost lze odhadnout podle velikosti skokové změny  $C_p$  při skelném přechodu.

Kromě isotropního kapalného stavu, existují též stavy kapalně krystalické, které za vyšších teplot přecházejí na isotropní kapalinu a při nižších teplotách krystalizují do trojrozměrných seskupení nebo zamrzají do sklovité mesofáze. Rozlišujeme smectické kapalně krystaly s dvourozměrnou uspořádaností molekul či segmentů a nematické kapalně krystaly s uspořádaností jednorozměrnou. Podmínkou výskytu kapalně krystalických stavů při dané teplotě je nižší volná entalpie částečně uspořádaného stavu než u plně uspořádaného krystalu či isotropní taveniny. Ta se velmi hodí ke studiu přechodů mezi různými strukturami. Kromě přechodů za téměř rovnovážných podmínek je možné studovat také nerovnovážné vzorky a tím i získat informace o tepelné, mechanické a elektrické historii vzorku. Při popisu struktury polymerů se obvykle uvažují pouze dvě základní úrovně.

Jsou to molekulová a nadmolekulární struktura. Obě tyto úrovně závisí na chemickém složení polymerů.[1]

### 2.1.1 MOLEKULOVÁ STRUKTURA

Parametry molekulové struktury patří k základním faktorům podmiňujícím vlastnosti polymerů a vláken. Molekulová stavba makromolekuly je integrálně spojená s nadmolekulární a morfologickou strukturou. Parametry molekulové struktury mají vliv i na volbu podmínek přípravy vláken, jejichž vliv se může zpětně projevit na změny molekulové struktury a vlastnosti vláken.[2]

Do kategorie molekulové struktury patří především chemické složení lineárního polymerního řetězce a jeho relativní molekulová hmotnost. Chemické složení lineárního polymerního řetězce představuje podle druhu vlákna chemicky vázané atomy, které tvoří základní monomerní jednotku, která se mnohonásobně opakuje. Jejím základním parametrem je energie disociace daných chemických vazeb, vyskytujících se v polymerním řetězci.

Relativní molekulová hmotnost makromolekul podmiňuje způsob přípravy a vlastnosti vláken. Důležitým kritériem je i distribuce molekulové hmotnosti takzvaná polydisperzita, která se projeví v procesech přípravy a ve vlastnostech vláken.

Uvedené komponenty molekulové struktury ovlivňují nadmolekulární strukturu, která je výsledkem působení mezimolekulových sil.

### 2.1.2. NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA

Názory na nadmolekulární strukturu vláken prošly dlouhým vývojem. V poslední době se již ustálila představa, že jednotkou struktury všech semikrystalických vláken jsou mikrofibrily. Jejich tloušťka se například u PET vláken pohybuje kolem 10nm a jejich délka je srovnatelná s délkou makromolekulárních řetězců (kolem 1 $\mu$ m). Mikrofibrily jsou tedy tenké dlouhé útvary, které mají v příčném řezu tvar elipsy nebo rovnoběžníku. Jejich hlavní význam je v zajištění stability vláken.

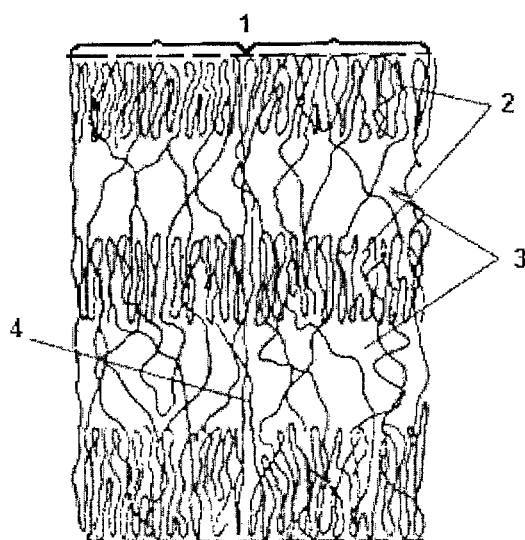
Fibrilární struktura dloužených PET vláken je patrná z obr. 3 U nedloužených PET vláken je struktura tvořena oblastmi uspořádanými ze skládaných řetězců, které však nemají definované krystalografické uspořádání.

Samotné fibrily se skládají z periodicky se opakujících úseků amorfních a krystalických. Jednotlivé mikrofibrily se skládají do svazků – fibril, které jsou vzájemně



propojeny mezifibrilárními vaznými řetězci. Vlivem nedokonalosti uspořádání fibrilárních svazků se ve struktuře vyskytují i mezifibrilární amorfni oblasti. Tato vlákněná struktura je výsledkem plastických deformací při dlužení vláken. Ukázalo se, že sorpční a mechanické vlastnosti vláken ovlivňuje v rozhodující míře stav mezifibrilární amorfni fáze. Ta se skládá z vazných řetězů, smyček, volných konců a případně i zapletenin řetězů.

Na základě těchto zjištění navrhl Prevorsek třífázový strukturní model pro semikrystalická vlákna.



Obr. 2.2: Prevorsekův model struktury semikrystalických vláken (1- mikrofibrily, 2 – krystality, 3 – amorfni intrafibrilární fáze, 4 – amorfni mezifibrilární fáze)

Tento model se skládá z mikrofibril obsahujících střídavě amorfni a krystalické oblasti, které jsou vzájemně propojeny amorfni mezifibrilární fází tvořenou převážně vaznými molekulami. Každá fáze je charakterizována svým objemovým zlomkem a orientačním faktorem. Objemová zastoupení jednotlivých fází a jejich orientace závisí na podmínkách vzniku vlákna. [1, 5]

V reálných vláknech existuje spojitě spektrum uspořádání od ideálních krystalů přes defektní semikrystalitu až k amorfni oblastem. Pro názornost se v této práci více zaměříme na strukturu PET vláken.

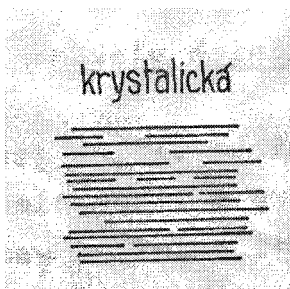
### 2.1.2.1. KRYSTALICKÁ ČÁST

Látku označujeme jako krystalickou, jestliže se její elementární strukturní jednotky opakují v pravidelných vzdálenostech ve třech prostorových směrech, jež neleží v jedné rovině. Třemi nekomplanárními vektory je určena prostorová mřížka, jejímiž strukturními body je možno proložit velký počet navzájem rovnoběžných mřížkových rovin. To jsou plochy, v nichž je zvýšená hustota atomů a molekul. Podle Braggovi rovnice

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

$d$  je mřížková konstanta,  $\lambda$  je vlnová délka rentgenových paprsků  $n = 1, 2, 3 \dots$  a  $\theta$  je reflexní úhel.

Složitost vazebných sil a existence vazeb působících v určitém směru jsou příčinou toho, že u polymerů vznikají proti anorganickým krystalům struktury podstatně složitější. V krystalickém stavu jsou řetězce makromolekul natažené, ovšem při zachování valenčního úhlu  $109^\circ$ . Jsou-li umístěny monomerní jednotky všech paralelních řetězců ve stejné výši vznikají tetragonální struktury. V opačném případě vznikají krystaly monoklinické nebo triklinické.

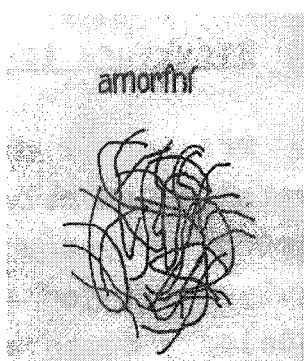


Obr. 2.3: Schématické znázornění krystalické struktury

Krystaly vznikají nenarušovaným paralelním ukládáním lineárních molekul. Schopnost vytváření krystalu je dána již při polymeraci. Rychlost krystalizace je určena rychlostí vzniku zárodků (rychlosti nukleace) a rychlostí růstu vzniklých zárodků.[3]

### 2.1.2.2. AMORFNÍ ČÁST

Jsou-li lineární molekuly statisticky neuspořádané nebo orientované, aniž jsou jejich vzájemné vzdálenosti nějak pravidelně rozděleny, pak nelze proložit strukturními body žádné mřížkové roviny. Neexistuje žádná primitivní základní buňka pomocí níž by bylo možno danou strukturu specifikovat. Je však nutné a to z hlediska fyzikálního rozlišovat orientovaný stav od stavu zcela neuspořádaného.



Obr. 2.4: Schématické znázornění amorfni struktury

Důvody existence amorfniho stavu bychom mohli klasifikovat takto:

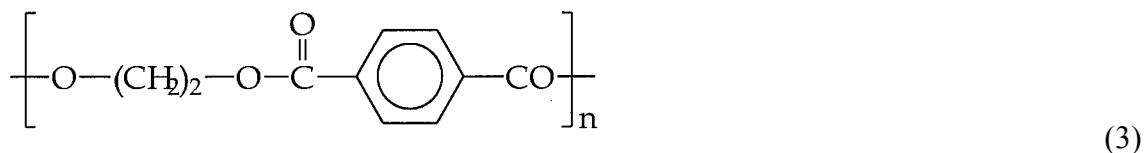
Boční skupiny v řetězci jsou příliš složité, nebo obsahují atomy o velikém poloměru, sférické zábrany omezují sklon ke krystalizaci

Dále nesmíme zapomenout na neuspořádaný růst, kde dochází k různým zauzlením, která nelze již uvolnit. Důležitý je rovněž entropický člen ve vztahu k volné energii systému, zejména pokud se vnitřní energie amorfni látky příliš neliší od vnitřní energie látky krystalické.

Jednofázový amorfni stav mnohých látek se také projevuje jejich průhledností, a to proto, že se v těchto látkách nevyskytují žádné rozdílné struktury o velikosti řádově stejné jako vlnová délka světla, nedochází tudíž uvnitř látky ke změně indexu lomu a k difúznímu rozptylu světla. Průhledné amorfni polymery je možné srovnávat s anorganickými skly.[3]

### 2.1.3. STRUKTURA POLYETYLENTEREFTALATOVÝCH VLÁKEN

Stavba molekulového řetězce je charakterizována pravidelným opakováním monomerní jednotky.



Toto uspořádání se jen málo odlišuje od uspořádání ideálního – vyrovnaného řetězce s uspořádáním CO skupin v trans - poloze.[3]

Pro příklad jsou zde uvedeny možnosti rozdělení polyesterových vláken dle chemického složení:

Na bázi etylénglykolu a kyseliny tereftalové

Na bázi 1,4 bishydroxymethylcyklohexanu a kyseliny tereftalové

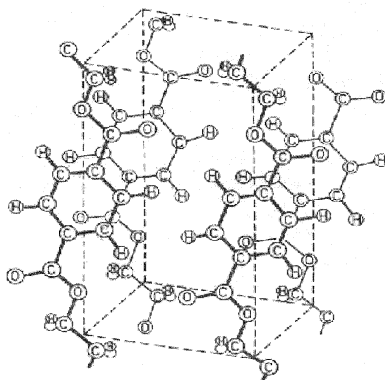
Kopolymerová na bázi kyseliny tereftalové a izoftalové

Kopolymerová na bázi kyseliny tereftalové a kyseliny p-oxybenzoové

Kopolymerová na bázi kyseliny tereftalové a 5-sulfoizoftalové

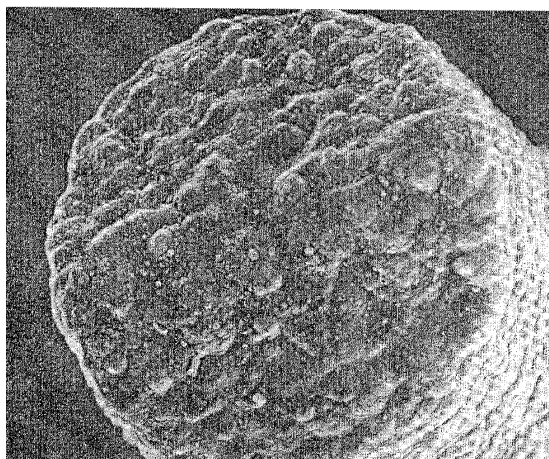
Dále je možné polyesterová vlákna rozdělit z hlediska fyzikálních modifikací. PET patří do skupiny polymorfních vláknotvorných polymerů, které vytvářejí svým uspořádáním více strukturních modifikací. Bylo zjištěno, že PET vytváří tři strukturní modifikace s různými stupni dokonalosti.[5]

- Amorfni část
- Semikrystalická část
- Krystalická část



Obr. 2.5: Základní buňka PET vlákna

Touto strukturou je způsobeno, že polymer je jednodušší získat v amorfním stavu než je tomu u jiných typů vláknitvorných polymerů (PA, PP).



Obr.2.6: Modulární struktura nedlouženého amorfního PET vlákna (zvětšeno 2400x)

Vlákno s amorfním uspořádáním je za normálních podmínek prostředí stabilní. Temperováním při vyšších teplotách nad 100 °C a nebo dloužením při teplotě na 100 °C se strukturní modifikace mění z amorfní na krystalickou.[1]

Semikrystalická struktura reprezentuje přechodový stav mezi fází amorfní a krystalickou. Toto uspořádání je možné nazvat jako mezomorfni strukturní modifikaci.

Krystalická část představuje nejstabilnější formu uspořádání, v případě PET je tato struktura triklinická s osami  $a = 0.456 \text{ nm}$ ,  $b = 0.594 \text{ nm}$  a úhly  $\alpha = 98.5^\circ$ ,  $\beta = 118^\circ$  a  $\gamma = 112^\circ$ . Její rovinnou konfiguraci určuje  $12^\circ$  odklon od roviny benzenového jádra a od otočení vazby – CH – CH – až o  $20^\circ$ .

Z těchto údajů je patrné, že změnou podmínek při výrobě vlákna přímo ovlivňujeme úroveň uspořádání makromolekul a tím i budoucí vlastnosti materiálu.[3]



Obr. 2.7: Fibrilární struktura PET vlákna dlouženého

#### 2.1.3.1. MODIFIKACE PET VLÁKEN

Pojmem modifikace je možné označit záměrnou změnu složení nebo struktury polymeru. Modifikace polyesterových vláken je stále velmi atraktivní záležitost, která vede ke zlepšení některých vlastností vláken.[1]

Protože existuje mnoho různých způsobů modifikace není zatím vytvořena jejich jednotná klasifikace. Je možné na modifikaci pohlížet z hlediska změny složení (chemická fikace) nebo struktury (fyzikální modifikace), někteří autoři uvádějí modifikaci podle toho jaké vlastnosti jsou jí ovlivněny. Z obecného pohledu je však vhodnější dělit modifikace dle toho, v jaké fázi zpracování se provádějí. Rozlišujeme proto:

- Modifikace v průběhu přípravy polymerů
- Modifikace při přípravě vláken
- Modifikace při použití vláken

Tato práce pojednává o modifikaci PET/PEN. Polyetylen 2,6 naftalen (PEN) který je relativně nový typ polyesteru, vzniklý polykondenzací ethylenglykolu a kyseliny 2,6-naftalendikarboxilové. Vlákná jsou především termostabilní ani při zahřívání po dobu několika dnů při vyšších teplotách neztrácejí téměř vůbec pevnost. Vyznačují se vyššími hodnotami skelného přechodu  $T_g$  (přibližně 123°C), vyšší teplotou krystalizace  $T_c$  (194°C) a

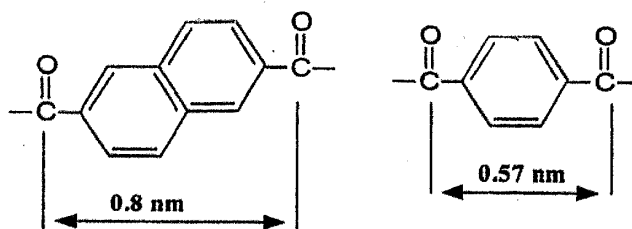
v neposlední řadě i vyšší teplotou tání  $T_m$  (270°C) než je obvyklé pro klasická polyesterová vlákna. Speciálním třístupňovým dloužením získávají vysokou měrnou pevnost. Modul elasticity krystalických oblastí PEN při cyklickém namáhání je 145 GPa . To je o 40% vyšší v porovnání s PET modulem, který je pouze 108 GPa. Mají také dobré elektroizolační vlastnosti.[1, 9, 19, 20]

Kopolymer PET/PEN je velmi zajímavou kombinací. Teplota skelného přechodu PET/PEN vlákna lineárně stoupá s rostoucím podílem PEN složky ve vlákně. Proto je možné použít teplotu skelného přechodu jako možnou kontrolu vlastností vztahujících se na obě složky vlákna. Přídavek PEN složky zlepšuje a zajišťuje únik plynů z vlákna. Předmětem výzkumu této práce je popsání vlastností a chování PET/PEN vláken pomocí termomechanických analýz a využití těchto analýz k lepšímu pochopení chování vlákna v závislosti na velikosti podílu PEN složky. Chování PET/PEN vlákna při skelném přechodu  $T_g$  je velmi dobře popsáno podle Gibbs-Di Marziova vztahu. Hodnoty teploty tání v závislosti na podílu PEN složky je možné pro blíže popsat pomocí lineárního regresního modelu.

### 2.1.3.2. PET/PEN VLÁKNA A JEJICH PŘÍPRAVA

Je známo, že vstupní parametry 2,6 naftalenové jednotky mají nižší uspořádání než jednotky tereftalátu a dochází zde k narušení krystaliniky a z tohoto důvodu ke zvýšení hodnot teploty zesklenní  $T_g$ , zlepšení statických vlastností vlákna a snížení pohyblivosti segmentů v amorfní fázi kopolymeru. Z těchto důvodů je podporována stavba dvojbuňková. [21]

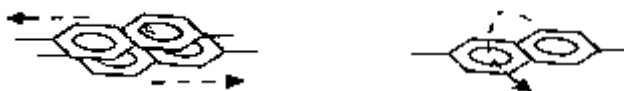
2,6, naftalenová stavební jednotka je podstatně větší. Zauzlené a neskladné buňky 2,6, naftalenu jsou mnohem méně pohyblivé než stavební buňky tereftalátu.



Obr. 2. 8: Velikost jádra 2,6 naftalenu a tereftalátu

Volná amorfní fáze a částečná pohyblivost segmentů jsou omezeny přítomností PEN složky v kopolymeru.

Při teplotách okolo 60 °C a vyšších dochází k pohybu jinak tuhého naftalenového řetězce. Jeden z možných pohybů je omezený pohyb segmentů kolem hlavního řetězce, další z možných pohybů je klouzavý pohyb mezi jednotlivými vrstvami naftalenových jader.



Obr. 2.9: Ukázka pohybu vrstev naftalenových jader v řetězci po sobě a rotační pohyb naftalenových jader kolem hlavního řetězce

Během deformace se naftalenové jádra rychle zarovnávají paralelně na plochu vlákna a uspořádají se do vyšších četnostních shluků. Toto uspořádání může vést k vytváření krčků (oblastí) během deformace. Naftalenové části mají vyšší sklon k takzvanému kríčovému chování během deformací.[21]

Je patrná srážlivost, která je rostoucí funkcí PEN složky ve vláknech a je vyvolána relaxací orientovaných amorfních částí a změnou zbytkového zatížení během výroby vláken. Správně zvolené zatížení podporuje růst krystalické části a redukuje srážlivost. Obě teploty vysrážení vláken dávají znamení k pohybu naftalenových řetězců a tím pádem napomáhají k vytváření většího procenta srážlivosti.



## 2.2. TERMICKÉ A TERMOMECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH VLÁKEN

Termické a termomechanické vlastnosti jsou důležité z hlediska výrobce, zpracovatele i uživatele. Mezi základní termické charakteristiky patří teplota zesklenní, teplota tání, efektivní teplota fixace a stupeň krystalizace.

Pro hodnocení termických a termomechanických vlastností polymerů a vláken z nich vyrobených se s výhodou používají metody popsané v kapitole 2.3..

### 2.2.1 TERMICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Dodává-li se nějaké pevné látce teplo, jeho teplota stoupá. Růst teploty je tím větší čím menší je specifikované teplo dané látky. Tento průběh dále pokračuje, až dosáhne teploty tání, kde dochází k prodlevě tak dlouhé, jak dlouho systému trvá, než se látka dostane z pevné fáze do fáze kapalné. Pokud dále pokračujeme v dodávání tepla, teplota stoupá až kapalina dosáhne teploty varu a začne se odpařovat. Takto by bylo možné popsat chování čistých nízkomolekulárních látek za dodržení určitých podmínek.[4]

Teplo, které se pevné látce dodává, zvyšuje vnitřní energii systému. Pokud je látka krystalická, je možné si představit, že dochází k rozkmitávání atomů kolem jejich rovnovážné polohy. Potom při teplotě tání dosahuje toto kmitání takových rozměrů, že kmitající částice opouštějí mřížku a dochází k tání krystalů.

Při procesu tání popřípadě tuhnutí dochází ke změně fáze a systém je heterogenní. Musí zde potom platit, že volná entalpie  $G$  je v obou fázích – pevné (<sub>s</sub>) a kapalné (<sub>l</sub>) stejná.

$$G_s = H_s - TS_s \quad (4)$$

$$G_l = H_l - TS_l \quad (5)$$

$$G_l = G_s \quad (6)$$

$H$  značíme entalpii systému,  $T$  je teplota a  $S$  je entropie.

U makromolekulárních látek je situace komplikovanější, jelikož se zde nevytvoří z prostorových důvodů krystalická mřížka, která je molekulární, ale pouze mřížka ze

segmentů molekul. Lze potom přijmout předpoklad, že makromolekula při svém uložení ve vlákně prochází několika různými oblastmi – krystalickou, amorfni a orientovanou. V každé této oblasti je však příslušný segment molekul držen jinými silami.[4]

Toto uspořádání má za následek některé anomálie jako je stárnutí, křehnutí vláken, stárnutí roztoků a tavenin.

Dodávaná tepelná energie pak rozkmitává každý segment jinak, z čehož plyne, že část molekuly vázané méně pevně dosáhne stavu, kdy energie dodaná převyší energii vazby dříve než v jiných částech. Tedy přechod z pevné do kapalné fáze by měl u ní proběhnout rychleji. Z této teorie vyplývá, že bod tání nelze definovat jako bod, ve kterém dochází ke změně v celé látce, ale bude dán určitým teplotním intervalem.

Přesto se v literatuře i běžné praxi hovoří o bodu tání. Z uvedených informací však jasně vyplývá, že vlákna stejného chemického složení vyrobená za jiných podmínek mohou, a ve většině případů i mají, různý bod tání. Toto závisí jednak na polymeračním stupni, uspořádání molekul, čistotě polymeru, tlaku použitého při výrobě atd..

Pravidelné uspořádání způsobuje, že některé vlastnosti krystalu nejsou ve všech směrech stejné, tyto vlastnosti je možné rozdělit do dvou základních skupin – externích a interních vlastností. K externím vlastnostem řadíme vytváření pravidelných rovinných ploch při růstu krystalů, rozpustnost krystalů. K interním pak patří například vlastnosti optické, tepelná a elektrická vodivost, tepelná expanze, elektromagnetické vlastnosti, pružnost, tvrdost.

Naproti tomu u látek amorfni, které jsou izotropní a nemají ostrý bod tání. Což je způsobeno různými vlastnostmi molekuly, které jsou náhodně uspořádány všemi směry. Anizotropické vlastnosti, které by látka měla se tímto uspořádáním ruší.

Látka se však může vyskytovat ve více krystalických modifikacích. Její vlastnosti se pak mění podle toho, v jaké formě se vyskytují, Přechody z jedné modifikace do druhé mají vymezené podmínky a jsou spojeny se změnami energie.

Při vyšších teplotách dochází k depolymeraci a tepelné degradaci vláken, kde závisí na podmínkách, za jakých k ní dochází.

Pro desetisekundový relaxační model amorfni polymerů určil Tobolsky pět teplotních oblastí. [7]

- Oblast I. - polymer se nachází ve sklovitém stavu a segmenty makromolekul mohou pouze vibrovat kolem středních poloh, k jinému pohybu segmentů nedochází.
- Oblast II. - v této oblasti segmenty vykonávají difúzní pohyby krátkého dosahu na inflexní bod na křivce je možné považovat za  $T_g$
- Oblast III. - se nazývá tzv. kaučukovité plató, kde pohyby segmentů na krátké vzdálenosti jsou již velmi rychlé, ale vzájemná pohyblivost segmentů je stále bržděna jejich zapleteninami.
- Oblast IV. – oblast pružného tečení, kde dochází k částečnému tání krystalů
- Oblast V. - zde již jsou krystaly roztáté a oblast je známa jako tzv. kapalinové tečení

#### 2.2.1.1. VLIV STRUKTURY NA TEPLotu ZESKELNĚNÍ

Při tavení makromolekulárních látek dochází působením tepla nejprve k přerušení nejslabších vazeb, tj. disperzních sil Van der Waalsovských. Makromolekuly jsou dále drženy navzájem jen v místech, kde se uplatňují polární skupiny, kdežto ostatní úseky makromolekul se do určité míry otáčejí a pohybují. Tento vztah lze charakterizovat jako kaučukovitý a teplota, při které tato změna nastává, se označuje jako teplota zvratu nebo přesněji jako teplota zeskelnění či teplota skelného přechodu  $T_g$ . [18]

Teplota zeskelnění je určena dvěma hlavními strukturními parametry:

- Ohebností řetězců
- Velikostí mezimolekulárních sil

Skelný přechod je typický pro amorfní polymery, v méně výrazné podobě jej lze identifikovat u semikrystalických polymerů, kde jeho míra identifikovatelnosti je spojena s velikostí amorfní fáze. V případě krystalických polymerů je vazebná interakce mezi řetězci příliš silná a ohebnost řetězce se nemůže projevit – částice nemohou vykonávat jiný pohyb než pohyb vibrační. Skelný přechod proto u těchto polymerů neexistuje. [3]

Tuhé a neohebné řetězce a silné mezimolekulární vazby předurčují vysoké Tg. Čím vyšší symetrie základní stavební jednotky – meru, tím nižší je teplota zesklenní Tg. Velká objemnost bočních skupin a přítomnost silně polárních skupin naopak hodnotu Tg zvyšují. Nejnižší hodnoty Tg mají polymery ohebné a nepolární, např. kaučuky. Vysoké hodnoty Tg mají polymery neohebné a vysoce polární. Hodnoty teploty zesklenní Tg u vybraných textilních vláken vyrobených ze syntetických polymerů jsou uvedeny v Tabulka č.1., a je možné říci, že teplota zesklenní stoupá s rostoucí mezimolekulovou soudržností a s klesající ohebností řetězců a obvykle platí, že  $T_g = 2/3 T_m$ . [1]

Tabulka I: Hodnoty Tg a Tm vybraných druhů polymerů

POLYMER	Tg [°C]	Tm [°C]
Polypropylen (PP)	-20 ~ -5	165 ~ 175
Polyethylen (PE)	-125	130 ~ 140
Polyethylentereftalat (PET)	70 ~ 80	245 ~ 265
Polyamid 6 (PA 6)	40 ~ 60	210 ~ 220
Polyamid 6.6 (PA 6.6)	45 ~ 60	240 ~ 265
Polyakrylonitril (PAN)	70 ~ 105 <sup>1)</sup>	<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Tg pro PAN vlákna bývá v literatuře udávána s poměrně velkým rozdílem.

<sup>2)</sup>teplota rozkladu je nižší než teplota tání

Textilní vlákna jsou tvořena semikrystalickými polymery v orientovaném stavu. Jejich teplota tání se zpravidla pohybuje okolo 200°C,  $T_g > 20^\circ\text{C}$ , nejčastěji 20 – 80°C. Teplotní interval mezi Tg a Tm je oblastí zpracovatelských teplot, při nichž je materiál fixován, tvarován nepravým zákrutem nebo barven. [1]

Teplota skelného přechodu je dána strukturou polymeru, chemickou a fyzikální stavbou. V podstatě existují dva způsoby, kterými můžeme hodnoty Tg u daného polymeru ovlivnit:

- Kopolymerací
- Použitím změkčovadel

### 2.2.1.2. VLIV STRUKTURY NA TEPLITU TÁNÍ

Dalším zahříváním polymerních látek po určité době nebo při zvýšení teploty dojde k rozrušení pevnějších mezimolekulových vazeb, vazeb polárních. Makromolekuly jsou uvolněny v celé své délce a přecházejí v taveninu. K tomu dochází při teplotě tání  $T_m$ . Teplota tání je důležitou charakteristikou vláknitvorných polymerů. Termodynamicky je dána rovnicí:

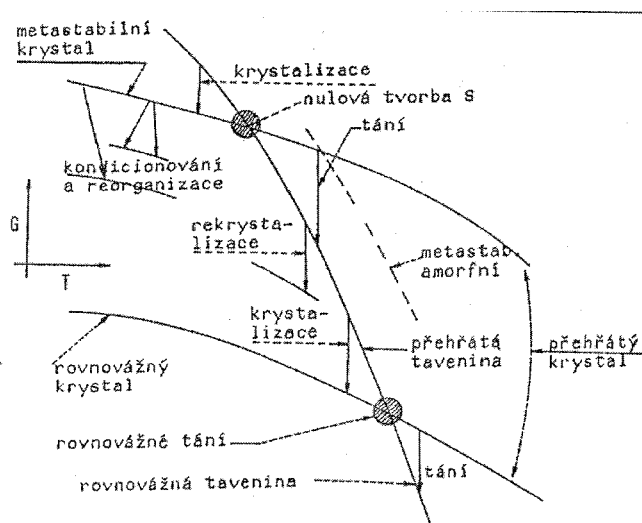
$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (7)$$

Kde  $\Delta H$  [J] je změna entalpie tání, a  $\Delta S$  [J/K] je změna entropie tání.

Teplota tání se zvyšuje se zvětšováním velikosti a dokonalosti krystalů. Zahříváním při teplotách blízkých  $T_m$  se používá na roztavení nejmenších a nedokonalých krystalů a dovoluje vzniknout větším a dokonalejším krystalům, anebo všeobecně umožňuje molekulové přeuspořádání, odstranění defektů, které vede k větším krystalickým oblastem. Celková krystalinika se zvětšuje. Snižování hodnot  $T_m$  se uskutečňuje v případě přítomnosti nečistot. [20]

Pro polymerní materiály je charakteristické, že na rozdíl od nízkomolekulárních látek netají při definované teplotě, ale vždy v určitém teplotním intervalu. Navíc se při každém tepelném i mechanickém namáhání jejich krystalická struktura mění, takže naměřená teplota tání je závislá i na tepelné a mechanické historii vlákna. Rovnovážná teplota tání čistého PET je kolem 283°C, ale ve skutečnosti za reálných podmínek ohřevu taje PET mezi 245 až 265°C. [1]

Například u polyesterů klesá bod tání se vzrůstajícím počtem esterových skupin, přestože tyto skupiny jsou silně polární a měly by zvýšit kohezní síly. Lze proto předpokládat, že tyto skupiny zvyšují ohebnost molekul, která převýší příznivý vliv zesílení kohezních sil. Nahradíme-li skupinu  $-\text{CH}_2-$  atomem kyslíku, sníží se bod tání, což je způsobeno větší ohebností skupiny  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ .



Obr. 2.10: Diagram tání, krystalizace, kondicionování a reorganizace krystalů makromolekulárních látek

### 2.2.1.3. FIXACE

U fixace (též temperace nebo ustalování) jde z termodynamického hlediska o ustavení nových konformačních rovnováh polymerních řetězců ve vláknech deformovaných v průběhu textilního zpracování. U semikrystalických vláken je průvodním jevem fixace rekrytalizace spojená s tvorbou perfektnějších, tepelně stabilnějších krystalitů. V závislosti na podmínkách fixace dochází k retrakci řetězců v amorfních oblastech, což se projeví snížením orientace a makroskopickým srážením. Vlivem fixace tedy probíhají poměrně výrazné strukturální změny, které jsou závislé zejména na teplotě a době fixace, respektive na použitém předpětí.

U amorfních látek jde o tuhou hmotu, které chybí krystalická stavba. Jsou to více méně kapaliny s velkým vnitřním třením, kterého se vzrůstající teplotou ubývá, až pevné těleso změkne a posléze zkapalní. Proto nemají amorfní látky určitý bod tání, to znamená teplotu, při které se u pravých tuhých těles prostorová mřížka v důsledku vnitřního tepelného pohybu zhroutí. Pro syntetická vlákna a podobné vysokopolymerní látky je důležité vědět, při jaké teplotě látka taje, tzn., jaký má bod tání.[1]

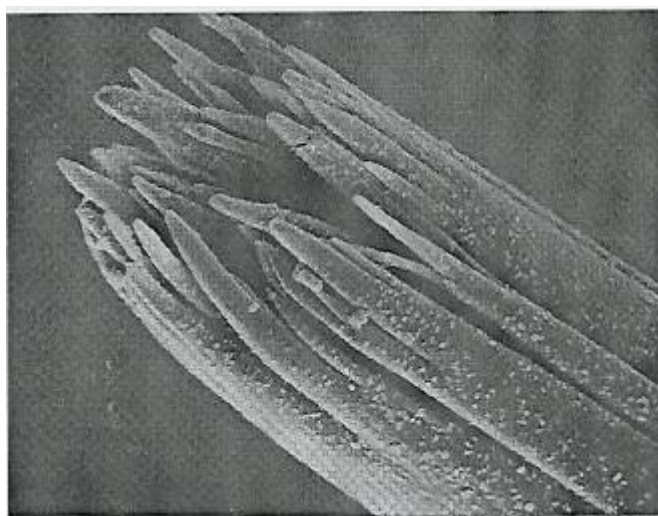
Fixace je zpravidla spojena se srážením. Provádí se přiváděním tepelné energie, která se přemění v atomickou nebo molekulární energii vnitřního pohybu, což znamená, že dochází ke kmitání těchto částic. Aby došlo k potřebnému uvolnění některých vazeb, musí být energie kmitů větší než příslušná vazebná energie, což je možné při určité teplotě. Jestliže stále zvyšujeme teplotu a rozkmit molekul se zvětší do té míry, že se všechny vedlejší valenční

vazby uvolní, vlákno roztaje. Při fixaci se tedy musí používat teplot do oblasti měknutí vlákn, kde molekuly dosahují značného stupně uvolnění. Fixace však není skončena, když fixované vlákno dosáhne určité teploty působící určitou dobu. Je především nutno dbát toho, aby kmitání molekul bylo usměrněno natolik, aby nedošlo k vlastní fixaci, tj., uklidnění – zafixování rozkmitaných částic v nežádoucí poloze. Toho dosáhneme rychlým ochlazením materiálu pod tzv. akomodační bod v rychle účinkujícím chladícím zařízení nebo prostředí. Čím je ochlazení rychlejší a teplota nižší, tím snadněji dojde k uklidnění a fixační efekt je lepší.[1]

Dosáhne-li se u syntetických vláken při určitém stavu pohyblivosti uvolnění vnitřních pnutí, stává se vlákno stabilním, tj. nemá snahu se srážet, pokud nenastanou podmínky při nichž by se pohyblivost zvýšila nad tento stupeň. Vlákno je tedy při tomto stupni stabilizováno, neboli fixováno. Vysráží-li se vlákno např. při teplotě 170°C, nebude se již srážet při dalším ohřevu na nižší teplotu než je teplota fixace a naopak nad touto teplotou přestává být stabilní a sráží se. Proto podmínky fixace musí být takové, aby při dalších procesech ať již výrobních či uživatelských, kterým bude vlákno vystaveno, nebyla pohyblivost makromolekul větší než byla při fixaci.

Pro přesnější ohodnocení fixačního efektu je nutné zjistit na fixovaném materiálu tzv., fixační stupeň. Stupeň fixace  $S_f$  nebo měřený fixační efekt  $E_f$  můžeme vyjádřit:

$S_f = E_f = f(M_f, T_f, \tau_f, r_f)$  kde  $M_f$  je fixační medium,  $T_f$  je teplota při fixaci,  $\tau_f$  je doba působení tepla a  $r_f$  napětí a možnost smrštění.[6]



Obr. 2.11: Fibrilární struktura modifikovaného PET vlákna (Tesil 32)



Obr. 2.12: Změna struktury PET vláken po fixaci 10 min. při teplotě 160°C (Tesil 32)

### 2.2.2. TERMOMECHANICKÉ VLASTNOSTI VLÁKEN

Zkoumání termomechanických vlastností vláken je důležité z hlediska jejich praktického použití. Je možné je zkoumat z několika hledisek a to:

- ☐ Vliv termomechanického namáhání na vlákna
- ☐ Hodnocení rozsahu poškození vláken vlivem termomechanického namáhání
- ☐ Vztah mezi strukturou vláken a jejich termomechanickými vlastnostmi

Termomechanické vlastnosti vláken se dělí na dvě experimentální kategorie. První závisí na vlastní tendenci orientovaných vláken srážet se v závislosti na měnící se teplotě. Je sledována jako srážecí síla. Druhá kategorie souvisí s měřením reakce vlákna v závislosti na vnucené mechanické napětí, které může být statické (kríp, relaxace napětí), nebo dynamické (tažné, tlakové, torzní, ohybové a popřípadě jejich kombinace). Tato kategorie je sledována jako funkce teploty.

Statické a dynamické vlastnosti materiálů se číselně liší, a to nejen z termodynamických důvodů, ale i proto že makromolekuly polymerů nestačí při vysoké rychlosti na tyto podmínky okamžitě reagovat.[6, 9]



### 2.2.2.1. DYNAMICKO – MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Dynamiccko- mechanické vlastnosti a jejich závislost na teplotě je možno sledovat při aplikaci periodicky se měnícího napětí či deformace a lze určit celé dynamicko mechanické spektrum v širokém teplotním intervalu.

Vlastnosti viskoelastické látky jsou spojením vlastností látky elastické a látky viskózní. Odezvu viskoelastické látky na aplikaci periodických kmitů napětí  $\sigma$  je možno separovat do dvou částí, a to na elastickou odezvu a viskózní odezvu. Elastická odezva je ve fázi s napětím (deformace  $\varepsilon$  ve fázi s napětím  $\sigma$ ). Viskózní odezva je ve kvadratuře s napětím (deformace  $\varepsilon$  se zpožďuje o  $90^\circ$  za napětím  $\sigma$ ). Výsledná deformace  $\varepsilon$  bude tedy vůči napětí  $\sigma$  zpožděna o fázový posun  $\delta$  jenž nabývá hodnot od 0 do  $\pi/2$ .

Změnu napětí a deformace v čase je možné vyjádřit vztahy:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (8)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (9)$$

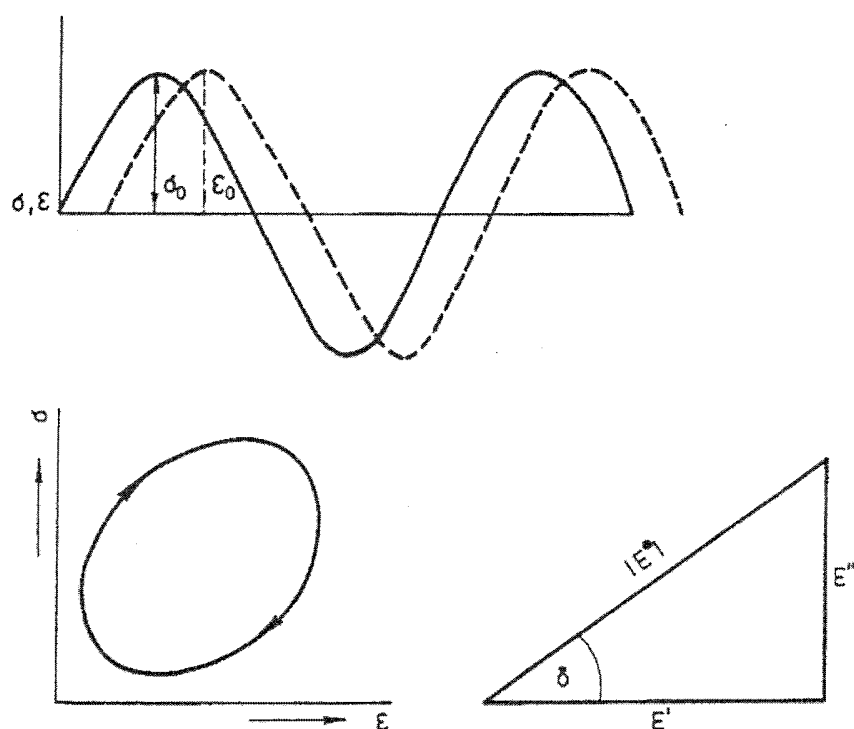
Komplexní dynamický modul  $E^*$  (odvozený ze znázornění napětí a deformace v komplexní rovině) je možné popsat dvěma ekvivalentními způsoby, a to jeho amplitudou  $E_0$  a fází  $\delta$ , nebo jeho složkami  $E'$  a  $E''$ . Amplituda komplexního modulu je dána poměrem amplitud napětí a deformace, fáze  $\delta$  udává fázový posun mezi nimi. Úhel  $\delta$  je zvykem nazývat v tomto případě ztrátovým úhlem a  $\tan \delta$  ztrátovým činitelem.

$$E' = E_0 \cos \delta \quad (10)$$

$$E'' = E_0 \sin \delta \quad (11)$$

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} \quad (12)$$

Složku  $E'$  nazýváme akumulovaným modulem pružnosti a složku  $E''$  ztrátovým modulem. Vztah mezi složkami komplexního modulu je zřejmý z obrázku 2.13..



Obr.2.13: Schématické znázornění napětí a deformace při dynamickém namáhání viskoelastické látky a rozklad absolutní hodnoty komplexního modulu

Akumulovaný modul pružnosti je mírou ideálního elastického odporu vlákna proti mechanickému namáhání při zadaných podmínkách. Ztrátový modul je mírou mechanických ztrát, tedy mechanické energie, která se přemění na teplo během jednoho cyklu deformace. Podíl ztrátového modulu k akumulovanému modulu je tangentou ztrátového úhlu, tedy ztrátového činitele.

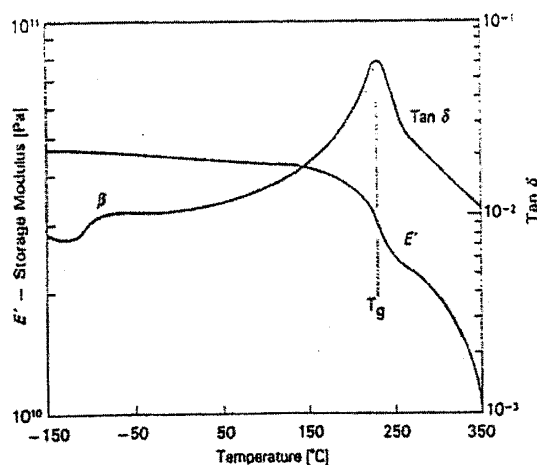
$$E''/E' = \operatorname{tg} \delta \quad (13)$$

Dynamické moduly tedy i ztrátový činitel jsou především funkcí frekvence a teploty. Při hodnocení dynamicko – mechanických vlastností polymerů a vláken se vyhodnocují v závislosti na teplotě při konstantní frekvenci kmitů, nebo v závislosti na frekvenci při konstantní teplotě. Nejčastěji vyhodnocená spektra  $E' = f(T)$ ,  $E'' = f(T)$ ,  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  jsou pro jednotlivé druhy specifická.

Dynamický modul pružnosti s teplotou mírně klesá. V přechodových oblastech však klesá prudce. Ztrátový dynamický modul vykazuje v této oblasti maximum. Spektrum

ztrátového činitele má více vrcholový tvar. Maxima se označují písmeny řecké abecedy  $\alpha, \beta, \gamma$ . Existence jednotlivých maxim je funkcí specifického relaxačního procesu, spojeného s určitým druhem molekulárního pohybu ve vlákně.[10]

V podstatě se mohou vyskytovat dvě primární maxima – v oblasti  $T_g$  a  $T_m$ . Sekundární maxima se vyskytují zejména ve spektru ztrátového činitele. Při určitém zjednodušení je možné předpokládat, že vysokotepečné maximum  $T_m$ , charakteristické pro oblast tavení, je podmíněno vzájemným třením makromolekul. Středně tepelné maximum  $\alpha$ , charakteristické pro oblast  $T_g$ , je podmíněno pohybem segmentů v amorfních oblastech struktury. Nízkoteplotní maxima  $\beta$  a  $\gamma$  jsou způsobena rotační izomerií polymerního řetězce nebo některých skupin. Usuzuje se, že  $\beta$  - maximum závisí na pohybu bočních skupin ve vztahu k hlavnímu řetězci.  $\gamma$  - maximum indikuje vibrační pohyb těchto skupin okolo vlastní osy.



Obr. 2.13: Dynamicko – mechanické spektrum

Vzhledem k vysoké citlivosti záznamu dynamických spekter jsou předmětem studia nejčastěji  $\alpha$  - maxima. Hodnotí se výška maxima (hodnota  $\tan \delta$ ), poloha maxima šířka maxima. Výška ztrátového maxima je mírou kvantity sledovaných změn. Z polohy maxima lze kvalitativně charakterizovat zkoumané parametry. Šířka maxima je podmíněna rovnoměrností pohybu segmentů makromolekul. [10]

Vlivem změny frekvence se mění poloha přechodových oblastí. V souvislosti s dynamickým namáháním proto lze hovořit u některých látek o tzv. mechanickém zesklennění. Hovoříme o něm v tom případě, kdy makromolekuly mohou být

z termodynamických důvodů ohebné (nad  $T_g$ ), ale při dynamickém experimentu je zatěžujeme s tak vysokou frekvencí, že nestačí na mechanický podnět reagovat a chovají se jako tuhé a neohebné.

#### 2.2.2.2. DEFORMAČNÍ CHOVÁNÍ POLYMERŮ

U polymerů v pevném stavu lze nalézt v závislosti na velikosti aplikovaného podnětu, teplotě a vlhkosti ve větší nebo menší míře tři typy deformačních jevů:

- Elastické
- Viskoelastické
- Plastické

Elastická (Hookeovská) deformace je okamžitá, časově nezávislá a dokonale vratná. U vysoce krystalických polymerů je malá a uplatňuje se pouze při krátkodobých měřeních a u textilních vláken se prakticky nevyskytuje.

Viskoelastická deformace je deformace časově zpožděná za podnětem, který ji vyvolal. V průběhu doby deformace narůstá, ale po odlehčení a jistém časovém zpoždění pomalu mizí. Teoreticky je dokonale a zcela vratná, avšak doba návratu u některých materiálů může být velmi dlouhá.

Plastická deformace je časově závislá a dokonale nevratná. Dochází k ní v momentě kdy je překročena mez napětí  $\sigma_m$ . Nedochozí-li k deformačnímu zpevnění, narůstá deformace lineárně a po odlehčení zůstává na stejné hodnotě.

V praxi vlivem anelastických jevů je elastická deformace podobně jako deformace viskoelastická spojena s malou hysterezí. Tento efekt se v praxi projevuje tak, že zatížení a odlehčení neprobíhá po stejné linii.

U polymerů je zpravidla plastická deformace spojena s deformací viskoelastickou a viskózním tokem a proto hovoříme o deformaci viskoplastické, která nastává po překročení meze kluzu. Charakterizuje ji hystereze mechanických vlastností – hysterezní křivka není uzavřena. Pokud spojíme začátek křivky s koncovým bodem křivky dostaneme uzavřenou křivku jejíž plocha odpovídá ztrátám neboli disipaci energie při plastickém přetvoření. Při opakovaném zatěžování jsou hysterezní křivky uspořádány těsněji a jejich plocha se zmenšuje, což znamená, že plasticita materiálu se vyčerpává.

Z termodynamického hlediska jsou viskoelastické děje nevratné, z čehož vyplývá, že mechanická energie se mění nevratně v tepelnou energii. Ztráty během jednoho cyklu jsou úměrné ploše uvnitř křivky a z pohledu mechaniky se jedná o děj dokonale vratný. Zatímco viskoplastické děje jsou jednoznačně nevratné a to jak z hlediska mechanického tak termodynamického. Pro polymerní materiály je viskoelastické chování typické.[2]

Ve struktuře semikrystalických polymerů lze nalézt oblasti s různým stupněm uspořádanosti a to jak od dokonale krystalických oblastí až po oblasti amorfni. Při mechanickém namáhání se krystalické oblasti chovají jako dokonale elastické a v amorfních oblastech dochází k viskóznímu toku. Materiál vykazuje typické viskoelastické chování.

Ideální elastická látka a stejně tak ideální viskoelastická látka neexistuje, vlastnosti reálných polymerů tvoří přechod mezi vlastnostmi obou ideálních látek. Při malých deformacích a malých rychlostech deformace lze vztah časově závislého napětí a deformace popsat lineární diferenciální rovnicí s konstantními koeficienty. Nejjednodušší rovnicí tohoto typu dostaneme kombinací Hookeova zákona, která popisuje pevnou lineárně závislou elastickou látku a Newtonova zákona pro lineární viskózní kapalinu.

$$\sigma = E \varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (14)$$

Reálná viskoelastická látka má pak tyto vlastnosti:

- Látka si pamatuje předchozí deformační historii
- Po zatížení vzniká jak okamžitá tak časově závislá deformace
- Část deformační práce se akumuluje a část se přemění v teplo, to znamená, že po odlehčení se látka nevrací do původního stavu
- Elastický modul je komplexní při harmonických průbězích u dynamických měření
- Elastický modul je časově závislý při statických měřeních

## **2.3. METODY SLOUŽÍCÍ KE SLEDOVÁNÍ PARAMETRŮ NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURY VLÁKEN**

Metody sloužící pro hodnocení nadmolekulární struktury a morfologie vláken můžeme rozdělit do pěti základních skupin:

- Difrakční metody
- Spektrální metody
- Mikroskopické a optické metody
- Termické metody
- Dynamické metody

Tyto metody mají velký význam z hlediska hodnocení struktury a vlastností zkoumaných materiálů. Tato práce se však detailněji zabývá pouze metodami termomechanickými respektive metodami termickými a částečně i metodami dynamickými.

### **2.3.1. TERMICKÉ METODY**

Využívají se ke zkoumání chemických, fyzikálních a chemicko-fyzikálních změn v polymerních systémech a ve vláknech v závislosti na teplotě. Tato měření lze provádět třemi základními způsoby a to:

- Měření fyzikální veličiny látky v době ukončení jejího termického namáhání. Tento způsob patří mezi nejstarší termické metody a v této době se prakticky již nevyužívá.
- Statické izotermní metody sledující změny fyzikálních vlastností látky v závislosti na čase při konstantní teplotě.
- Dynamické neizotermní metody sledují změny fyzikálních vlastností látky v závislosti na programově se měnící teplotě (ohřev, chlazení).

Metody termické analýzy lze rozdělit do následujících základních typů, které lze provádět jak ve statickém tak dynamickém uspořádání.

- Měření spojená s posuzováním změn hmotnosti vzorku – Termogravimetrie
- Izobarická měření zaznamenávající hmotnost studované látky jako funkci teploty za konstantního parciálního tlaku těkavé složky
- Izotermní měření registrující závislost hmotnosti vzorku na čase při konstantní teplotě
- Dynamické metody snímající hmotnost látky, která je zahřívána nebo chlazena kontrolovanou rychlostí, jako funkcí teploty nebo času
- Technika sledující uvolňování těkavých látek během termické analýzy tzv. EGD
- Analýza určující množství a charakter těkavých produktů uvolněných během termické analýzy tzv. EGA

Postupy, které posuzují energetické změny ve vzorku, jež lze snadno odvodit ze změn teploty či tepelného toku.

- Přímá termická analýza nyní málo využívaná. Zkoumá časový záznam teploty vzorku.
- Diferenční termická analýza DTA sleduje rozdíl teplot mezi měřeným a referenčním vzorkem v závislosti na čase či teplotě.
- Diferenční snímací kalorimetrie DSC zaznamenává energii nutnou k dosažení nulové teplotní difference mezi měřeným a referenčním vzorkem, tzn. sleduje kompenzační tepelný tok v závislosti na teplotě či čase.
- Diferenční Calvetova kalorimetrie DCC sleduje vzájemný tepelný tok mezi látkou měřenou a referenční.

Metody, které umožňují sledovat i některé netepelné vlastnosti.

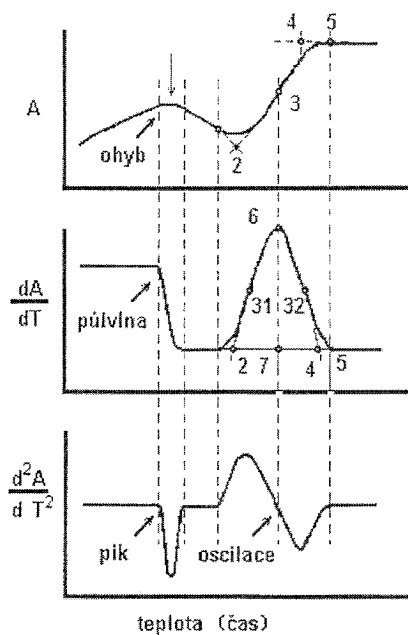
- Patří sem například termomechanické analýzy TMA, které měří deformace při statickém či dynamickém zatížení v závislosti na čase či teplotě.
- Termodilatometrie TD měří rozměry vzorků při zanedbatelném zatížení
- Dynamická mechanická analýza DMA sleduje závislost elastického modulu a mechanického tlumení na teplotě. Z těchto mechanických spekter je možné zjišťovat  $T_g$  a další přechody.

Speciální termické analýzy posuzující teplotní charakteristiky řady dalších vlastností materiálů jako jsou optické, akustické, difrakční nebo vodivostní vlastnosti.

- Termická optická analýza TOA měří průchod či odraz světla vzorkem, který je namáhán zvoleným teplotním programem
- Termosonometrie je metoda založená na měření zvukových signálů vysílaných pevnou látkou během ohřevu nebo chlazení
- Emanční termická analýza ETA je založena na měření rychlosti uvolňování inertních plynů ze vzorků pevných látek během tepelného namáhání.

Mimořádně široké pole použitelnosti metod měřících energii systému v závislosti na teplotě plyne ze skutečnosti, že tepelný obsah je stavovou vlastností systému a tedy každý fyzikální a chemický děj je tepelně zabarven. Znalost tepelných efektů doprovázející jednotlivé změny v dobře definovaných systémech je nutná k výpočtu termodynamických veličin, které poskytují klíč k objasnění podstaty změn.[12]

Spektrum efektů může sloužit k důkazu identity vzorku. Každému efektu je možné přiřadit polohu a teplotní obor, ve kterém dochází ke změnám ve stavu vzorku. Dále je možné určit velikost efektu, která nám udává velikost změny vzorku a tvar efektu, který odpovídá rychlosti změny vzorku vyvolané termickým namáháním.



Obr. 2.14: Tvary efektů na TA křivkách



Na TA křivkách se vyskytují čtyři základní typy efektů a to zlom, půlvlna, pík a oscilace. Pořadí v němž jsou uvedeny odpovídá jejich následným derivacím. Na obrázku 2.14. jsou uvedeny jejich ideální tvary, při reálném měření je většina těchto efektů méně symetrická a dochází zde ke kolísání základní linie.[10]

Možnosti využití termických analýz jsou velké a proto se tato práce zabývá pouze metodami sledujícími změny energie vzorku a termomechanickými metodami. Konkrétně Different Scanning Calorimetry (DSC) , Dynamic Mechanical Analysis (DMA) a Thermomechanical Analysis (TMA)

### 2.3.1. DIFERENČNÍ SNÍMACÍ KALORIMETR DSC

DSC je přístroj sestavený na principu, při kterém je registrován tepelný příkon do vzorku potřebný k udržení nulové teplotní difference mezi zkoumaným vzorkem a srovnávací látkou v závislosti na čase nebo na teplotě. Vzorek i srovnávací látka jsou vystaveny shodným teplotním režimům.

DSC cela se vyznačuje tím, že zkoušený vzorek i srovnávací látka jsou umístěny na místech opatřených samostatnými teploměry a topnými tělesy. Zvolený teplotní program je zabezpečován jedním regulačním obvodem a nulový teplotní rozdíl mezi zkoumaným vzorkem a srovnávací látkou druhým regulačním obvodem. Signál úměrný rozdílu topných příkonů do vzorku a do srovnávací látky je registrován jako funkce času. Měřený tepelný efekt je vždy úměrný ploše pod křivkou.[10]

$$DW = f(t) \quad (20)$$

A kalibrační konstanta je prakticky nezávislá na vlastnostech vzorku a režimu měření. Při termoanalytických měřeních je nutné najít vztah mezi veličinou zjišťovanou ( $\Delta h$ ,  $C_p$ ) a veličinou měřenou, což je difference teplot  $\Delta T$ , spontánní tepelný tok  $^{\circ}q$  a kompenzační tepelný tok  $^{\circ}Q$ . Z hlediska tepelných bilancí lze metodu charakterizovat vedle měřené veličiny také základními tepelnými toky :

Mezi vzorkem a okolím

$$\dot{q}_s = \lambda_s (T_s - T_j) \quad (21)$$

Mezi referencí a okolím

$$\dot{q}_r = \lambda_r (T_r - T_j) \quad (22)$$

A konečně mezi vzorkem a srovnávací látkou

$$\dot{q}_\Delta = \lambda_\Delta (T_s - T_r) \quad (23)$$

Pro změnu entalpie vzorku pak platí

$$\Delta \dot{H}_s = \dot{q}_s + \dot{q}_\Delta + \dot{Q}_s \quad (24)$$

A pro srovnávací látku

$$\Delta \dot{H}_r = \dot{q}_r - \dot{q}_\Delta + \dot{Q}_r \quad (25)$$

Kde index J označuje okolí, S vzorek, R srovnávací látku,  $\lambda$  tepelnou vodivost a  $\dot{q}_\Delta$  tepelný tok mezi R a S,  $\Delta \dot{H}_s$  je změna entalpie vzorku,  $\Delta \dot{H}_r$  změna entalpie srovnávací látky.

Při odvození tepelných bilancí se uvažuje, že  $\Delta \dot{H} = \Delta H^* \dot{\alpha}$  kde  $\dot{\alpha}$  je rychlost přeměny a  $\Delta H$  je teplo přeměny.

Vzorek a srovnávací látka mají stejnou tepelnou kapacitu  $C_{pr}$  a  $C_{ps}$  a vyhřívají se rychlostí

$$\dot{T}_r = \dot{T}_j = \dot{T}_s + \Delta \dot{T} = \dot{\phi} \quad (26)$$

$$\Delta \dot{\lambda} = \dot{\lambda}_s - \dot{\lambda}_r \quad (27)$$

kde  $\dot{\phi}$  je konstantní rychlost ohřevu.

V tepelné bilanci vstupuje u DSC tzv. tepelný kompenzační tok pro měřený vzorek a srovnávací látku ( $\dot{Q}_s, \dot{Q}_r$ ) a pak platí

$$- \Delta H^* \dot{\alpha} + C_{ps} \dot{T}_s = - \dot{Q}_s + \alpha_s (T_s - T_j) \quad (28)$$

$$C_{pr} \dot{T}_r = - \dot{Q}_r + \alpha_r (T_r - T_j) \quad (29)$$

Protože regulace zaručuje, že jsou si teploty  $T_r$  a  $T_s$  rovny, pak musí platit, že

$$\dot{T}_s = \dot{T}_r = \dot{\phi} \quad (30)$$

a pro rozdíl kompenzačních toků platí

$$\Delta \dot{Q} = \Delta H^* \dot{\alpha} - (C_{ps} - C_{pr}) \dot{\phi} + \Delta \lambda (T_s - T_j). \quad (31)$$

Za předpokladu, že  $\Delta \lambda$  je nulové, se rovnice dále zjednodušuje na tvar

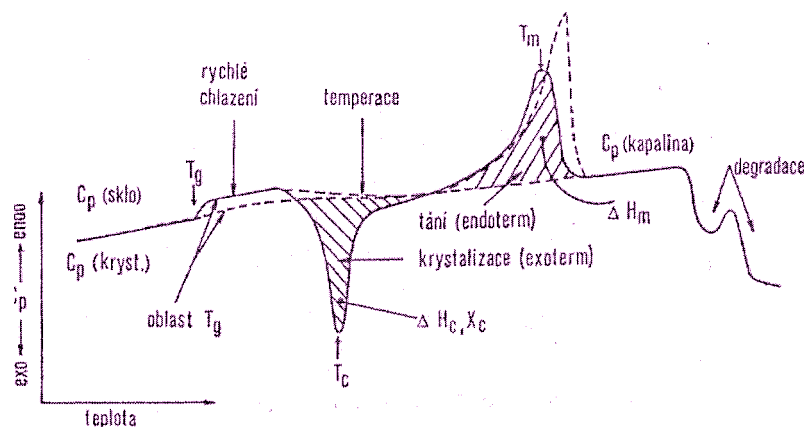
$$\Delta \dot{Q} = \Delta H^* \dot{\alpha} - (C_{ps} - C_{pr}) \dot{\phi} \quad (32)$$

Pro kvantitativní práci s DSC je nutné mít přesně definovány veličiny – teplotu a energii. Teplota vyžaduje přesné izotermní měření a korekci na zpoždění systému. Při kalibraci energetického toku se posunuje měrný cyklus plného a prázdného kelímku měřený ve stejném teplotním intervalu.[10]

Teploty se kalibrují srovnáváním s teplotou tání  $T_m$  vysoce čistých materiálů. Teplota izotermního měření se postupně zvyšuje v oblasti  $T_m$  a za  $T_m$  se pak považuje teplota, při které byla pozorována maximální entalpická změna. Je nutné použít řadu standartů, neboť kalibrace založená na jediném standartu platí pouze pro teploty blízké standartu.

DSC křivky jsou závislosti rozdílů v příkonech tepelné energie do měřeného a do referenčního vzorku na čase, takže plocha křivky odpovídá energii studované přeměny. Konverzní faktor pro přepočet plochy na entalpickou změnu se získává za využití speciálních materiálů, které jsou termodynamicky dobře definovány a jsou inertní a mají přesně definovanou závislost entalpie na teplotě.[10]

DSC je velmi využívaná metoda, neboť většina fyzikálních procesů je doprovázena dostatečnou změnou tepelné kapacity nebo tepelného obsahu, která je vhodná pro detekci.



Obr. 2.15: Modelová křivka DSC

Aplikace DSC zahrnují především:

- ❑ Určení měrného tepla  $C_p$
- ❑ Určení termodynamických parametrů, entalpie  $H$  a entropie  $S$
- ❑ Stanovení teploty zesklenní  $T_g$
- ❑ Určení krystalinity  $x_c$ , tepla krystalizace  $\Delta H_c$ , stability krystalů
- ❑ Sledování kinetiky termické či oxidační degradace
- ❑ Určení teploty tání  $T_m$ , tepla tání  $\Delta H$ , stability krystalitů
- ❑ Studium kinetiky polymerace

#### 2.3.1.2. DYNAMICKO MECHANICKÝ ANALYZÁTOR DMA

Přístroj sledující odezvu materiálu na vybuzečné kmity. Dynamická mechanická analýza je jedna z nejpřesnějších metod termické analýzy. Slouží k charakterizaci pevných látek, která je založena na vyhodnocování dynamicko – mechanických spekter, která jsou pro jednotlivé materiály specifická. Tato dynamická spektra se měří jako funkce teploty, frekvence, času, napětí a nebo jako kombinace těchto parametrů.

Základem přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se do speciálních držáků upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé

zařízení je umístěno v termostatovaném prostředí, což umožňuje jak izotermní měření tak měření při změně teploty v rozmezí  $-150 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti  $M$ , která působí na protilehlé konce vzorku upnutého ve svorkách.

K určení průběhu modulu a ztrátového činitele  $\tan\delta$  je možno aplikovat dvě různé metody. První metoda je přímé určení modulu z amplitudy kladné a záporné půlvlny síly a deformace. Druhá metoda je založena na zcela odlišném principu – data se zpracují pomocí rychlé Fourierovy transformace a výsledkem je průběh modulu a ztrátového úhlu v závislosti na teplotě nebo čase pro každou harmonickou složku.[14]

Fourierova transformace je jednou z nejefektivnějších metod klasické i moderní analýzy. Uspěšně se používá k řešení některých typů obyčejných diferenciálních rovnic s konstantními koeficienty a některých typů parciálních rovnic ve speciálních oborech . Například rovnice pro kmitání struny, membrány. Při řešení diferenciálních rovnic používáme integrální transformace ke snížení počtu nezávisle proměnné v dané rovnici. Zejména z obyčejné diferenciální rovnice tak získáme algebraickou rovnici.

Fourierův integrál v komplexním tvaru:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) e^{i(x-t)y} dt \right] \cdot dy \quad (33)$$

Zobrazení, které funkci  $F$  přiřazuje její Fourierův obraz se nazývá Fourierova transformace. Inverzní vzorec pro Fourierovu transformaci je :

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) e^{iyt} dy \quad (34)$$

Pomocí DMA můžeme charakterizovat polymerní materiály závislostí modulu a útlumu neboli ztrátového úhlu na teplotě, popřípadě na čase. Tím poskytujeme základní a nezbytné údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vliv na zpracování a především ke zpracovatelnosti a použitelnosti výrobků. Metoda DMA je citlivá na posuzování sekundárních přechodů v polymerech.

### 2.3.2 ZÁKLADNÍ TERMOANALYTICKÉ VELIČINY

Základní termodynamickou funkcí je teplota  $T$  jejíž definice je spjata s definicí entropie na základě druhé termodynamické věty. Další stavovou funkcí kalorimetrie bez chemických či fázových změn je tepelná kapacita  $C_p$ .

Zavedením stavové funkce entalpie  $H = U + PV$  platí pro děje probíhající za konstantního tlaku  $dQ/dT = (\delta H / \delta T)_{p,a} = C_p$

Tepelná kapacita při konstantním tlaku  $C_p$  je kalorimetricky měřitelná veličina. Nejčastěji se vyjadřuje specifickým teplem vlákna, což je teplo potřebné k ohřátí jednotkového látkového množství o 1 °K. Vyjadřuje se v  $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$  a je funkcí molekulární a nadmolekulární struktury. Mění se s rostoucí nebo klesající teplotou a je závislá na změnách v podílu mezi krystalickou amorfni částí ve vlákne.

Z experimentálního měření závislosti  $C_p$  na teplotě při konstantním tlaku lze vypočíst hodnoty entalpie ( $H$ ), entropie ( $S$ ) a volné entalpie ( $G$ ) při libovolné teplotě :

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (35)$$

Entalpie  $H$  je stavová funkce definovaná vztahem :

$$H = U + pV \quad (36)$$

jako součet energie systému a jeho energie tlakové. V případě stálého tlaku plynu, dostaneme pro změnu entalpie vztah

$$dH = dU + p dV \quad (37)$$

a z první věty termodynamiky plyne, že

$$dQ = dU + p dV \quad (38)$$

a odtud

$dQ = dH$  když  $p =$  konstantě. Tedy ohřívá-li se látka konstantně při stálém tlaku, rovná se přijaté teplo přírůstku entalpie.

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (39)$$

$$G(T) = H(T) - TS(T) \quad (40)$$

Pomocí kalorimetrie tak lze získat informace o základních termodynamických funkcích sledovaného systému. Vzhledem k tomu, že většina systémů studovaných pomocí termomechanických analýz jsou makromolekuly v pevném stavu, které nejsou v rovnováze, nelze při popisu časové závislosti použít vztahů rovnovážné termodynamiky. Je proto nutné pro tento popis používat termodynamiku ireverzibilních procesů.[10]

Termická analýza může sledovat reakci buď určováním úbytku hmotnosti a to v případě je-li jeden z reaktantů těkavý, nebo sledováním tepla reakce, které je přímo úměrné počtu zreagovaných molekul. Předpokládá se, že reakce probíhají isotermně. Při změně teploty se mění i Arrheniova konstanta  $k$

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (41)$$

kde  $E_a$  je aktivační energie,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $A$  je preexponenciální faktor a  $T$  absolutní teplota. Tento vztah slouží k vyhodnocení aktivační energie a řádu reakce  $n$ .

Určením parametrů  $E_a$ ,  $A$  a  $n$  z TA experimentu lze popsat libovolný chemický proces. Předpověď reakční rychlosti, kterou lze očekávat při určité teplotě, nebo odhad času k dosažení určitého výtěžku reakce, je podkladem ekonomických a technických odhadů.

Další veličinou charakterizující termické vlastnosti je teplotní vodivost  $\lambda$ , pomocí které lze vyjádřit rychlost přestupu tepla v určité látce. Přesná definice transportu tepelné energie říká, že teplotní vodivost je množství tepla, které projde látkou za jednotku času  $t$  a je úměrná ploše  $F$  kolmé na na přestup tepla a teplotnímu gradientu  $\delta T/\delta X$ , teplotní vodivost  $\lambda$  je dána typem materiálu.

$$\frac{Q}{t} = -\lambda F \frac{\partial T}{\partial X} \quad (42)$$

$\lambda$  je nižší pro materiály amorfni než pro materiály krystalické, její velikost dále ovlivňují různé strukturální defekty, stejně jako určitý typ povrchové úpravy materiálu.

U některých materiálů dochází vlivem zahřívání k rozměrovým změnám, tyto změny popisuje teplotní roztažnost  $\alpha$ . Změny mohou mít buď délkový nebo objemový charakter. Zpravidla se jedná o změny reverzibilní a jejich největší význam je z hlediska uživatele. Chování materiálu při těchto změnách lze dobře zjistit pomocí termomechanických metod jako jsou TMA, DSC atd.

## 2.4. METODY VYHODNOCOVÁNÍ ZKOUMANÝCH VLÁKEN –

### METODIKA SIX SIGMA

Six sigma -  $6\sigma$ - je zapsaná značka zboží firmy Motorola a tento pojem se většinou objevuje v kombinaci například jako  $6\sigma$  - jakost,  $6\sigma$  - program nebo  $6\sigma$  - proces. Z toho je zřejmé, že s tím není spojen pouze statistický význam. V literatuře nebo i u odborné veřejnosti je značka  $6\sigma$  chápána v širším významu jako program jakosti, formulace cílů nebo jako filozofie jakosti.[27]

Definice Six Sigma zní následovně: Metoda Six Sigma je úplný a flexibilní systém dosahování, udržování a maximalizace obchodního úspěchu. Six Sigma je založena zejména na porozumění požadavků a očekávání zákazníků, disciplinovaného používání faktů, dat a statistické analýzy na základě pečlivého přístupu k řízení, zlepšování a vytváření nových obchodních, výrobních a obslužných procesů.

Mezi ověřené a prokázané přínosy Six Sigma patří kromě zlepšení kvality i další zlepšení v oblasti nákladů, produktivity, zvýšení tržního podílu a další.

V statistickém významu je sigma pojem pro označení směrodatné odchylky, která je měřítkem variability nebo rozptýlenosti systému, procesu nebo rozdělení. Jednu směrodatnou odchylku lze graficky znázornit na grafu normálního rozdělení jako vzdálenost mezi střední hodnotou rozdělení a prvním inflexním bodem na křivce.

Pojem  $6\sigma$  vychází z toho, že proces s normálním rozdělením (znaku vyráběného dílů, služby) s rozptylem  $\pm 3\sigma$  může navíc vykazovat posun střední hodnoty o cca  $1.5\sigma$  na obou stranách. Pokud pak tolerance odpovídá  $\pm 6\sigma$  zbývá ještě stále vzdálenost  $4.5\sigma$  mezi střední hodnotou a blíže položenou mezí tolerančního pole. Tento stav procesu odpovídá  $cp_k = 1,5$  což odpovídá 3.4 PPM - chybných dílů na milion dodaných dílů ( pro interní potřebu lze použít vyrobených, není nutné vztahovat tuto metriku pouze na kusy a lze ji a nyní již běžně použít na vyrobené jednotky – metry, kila atd.).[26]

Minimální vzdálenost  $6\sigma$  k horní respektive dolní mezní hodnotě je vysvětlována jako pojem jakost šesti sigma.



Existuje však určitá optimální úroveň kvality, nad kterou náklady na zlepšování kvality již převyšují očekávané úspory nákladů od snížení počtu vad.

Jak již bylo řečeno na začátku, pojem six sigma nelze spojovat pouze se snižováním variability a eliminací vad ve výrobě, ale na základě požadavku výroby byla vytvořena celá metodika – tzv. Six sigma plus metodika, která v sobě zahrnuje nejen nástroje six sigma – v praxi bývají označeny jako DMAIC nástroje, které se zaměřují převážně na snižování počtu vad a optimalizaci kvality produktu, ale i lean production nástroje, které jsou ve větší míře orientované převážně na zefektivnění výrobních, ale i nevýrobních procesů a implementaci jednotlivých nápravných opatření do praxe. Metoda Six Sigma se skládá z 5 základních kroků, jejichž počáteční písmena označují název modelu DMAIC – Definuj, Měř, Analyzuj, Zlepši (Improve) a Řiď (Control).[27]

Pro zavádění a vývoj nových výrobků byla vyvinuta modifikace DFSS – Plán pro Six Sigma, která se zabývá hledáním optimálních a správných designových řešení a to jak procesů tak konkrétních produktů. V této práci se seznámíme s jednotlivými nástroji Six Sigma a blíže se zaměříme na nástroje používané pro vývoj a výzkum nových produktů – DFSS.

Jedním ze základních pravidel Six Sigma metodiky, ke kterému se tato práce bude neustále vracet a bude se jej snažit akceptovat je takzvané pravidlo Six Sigma Plus principu – jde o sled následujících pravidel, která se navzájem doplňují a navazují na sebe. Jedná se o tyto kroky – identifikovat příležitosti a požadavky trhu (zákazníka), specifikovat hodnotu vlastnosti výrobku v očích zákazníka, analyzovat stávající situaci na trhu s obdobnými výrobky – produkty a vyhodnotit rizikové faktory, které by mohly negativně ovlivnit působení vyvíjeného produktu na trhu a najít odpovědi na klíčové otázky.[25]

Postup pro naplánování a ustanovení projektu dle metodiky DFSS je následující:

1. pochopit požadavky zákazníka a ohodnotit jejich důležitost
2. stanovit meze, v kterých chceme, aby se proces nebo produkt pohyboval
3. nalézt optimální řešení na základě zákaznických požadavků a efektivního procesu z hlediska nákladů
4. ověřit uspokojení zákazníka a stabilitu procesu

K tomu, aby byl projekt úspěšně řízen, využívá metodika DFSS níže zmiňované nástroje, v celkovém součtu jich je dvanáct a jsou aplikovány dle potřeby projektu a jeho

rozsahu. Význam a použití jednotlivých nástrojů je vysvětleno níže, u některých nástrojů které v daném projektu nejsou použity je pouze uvedena jejich základní charakteristika.[27, 26, 30]

#### 2.4.1. TPM – MYŠLENKOVÁ MAPA

Myšlenkovou mapou lze nazvat automapou projektu, která se podobá vývojovému diagramu, může být zobrazena grafickou formou nebo pouze jako výčet otázek a odpovědí týkajících se projektu a jeho jednotlivých úrovní. To, zda bude použita forma grafická nebo pouze osnova, záleží na domluvě a způsobu, jakým jednotliví členové projektového týmu jsou schopni vyjádřit své názory. Ne všichni jsou schopni uvažovat a zapisovat své myšlenky grafickou formou.

V grafické podobě může mít lineární nebo paralelní formu a jedním z hlavních úkolů je stanovit postup a strategii projektu. Jedná se o takzvaný živý dokument, který je během trvání projektu aktualizován podle toho, k jakým změnám v něm dochází. Myšlenková mapa by měla být součástí všech kroků a postupů v projektu a vždy na základě daných rozhodnutí a změn by měla být aktualizována a doplňována tak, aby odrážela jednotlivé stavy projektu a mohla se využít pro další projekty podobného zaměření jako benchmarking. Zde pouze pro vysvětlení slova benchmarking, tím je myšleno porovnání zkušeností a využití poznatků.

Sestavování a tvorba myšlenkových map není přesně definována, ale v zásadě je třeba pro úspěšné vytvoření dodržet následující postup:

1. Definuj – pro nadefinování požadavků je možné použít nástroje jako Brainstorming, Affinity Diagram, OFD analýzu někdy také označovanou jako matice priorit a požadavků.
2. Měř – pro zjištění údajů a dat se využívají klasické statistické a měřicí metody, v případě procesů je možné použít takzvaný SIPOC a Procesní mapu
3. Analyzuj – k analýze se používá nejčastěji MPC metodika, což je nástroj k identifikaci optimálního řešení – koncepce, kde se hodnotí více faktorů a jejich vzájemné vlivy.
4. Zlepši – zjištěné přínosy projektu zaimplementovat a využít v praxi.
5. Řiď – kontroluj –implementované poznatky se snažit použít i pro jiné produkty a dále je rozvíjet.

Podle těchto kroků by se mělo v případě vytváření myšlenkové mapy řídit a postupovat při vedení projektu tak, aby bylo dosaženo jeho maximální efektivity.

Myšlenkovou mapu lze považovat za plán a definování programu projektu, na jehož začátku je základním vstupním parametrem tzv. VOC – hlas zákazníka a benchmarking. Za zákazníka považujeme nejen finálního uživatele výrobku nebo služby, ale i ostatní osoby, jež přijdou s produktem do styku, ať již jako distributoři, prostředníci nebo třeba i tzv. interní zákazníci.[27]

Potřeby zákazníka zjišťujeme marketingovým výzkumem a dále je zpracováváme do příslušných výstupů vhodných pro vývoj a návrh výrobku, nejvíce používaným nástrojem v této oblasti je metoda QFD.

Benchmarking nám umožňuje srovnání s konkurenčními produkty, výsledky takového srovnání pomáhají stanovit cílové hodnoty pro výrobek nebo proces. Nejvíce je tato metoda využívána v těchto případech :

- nalezení výrobků stejné skupiny
- identifikace rozdílů mezi současnými našimi a konkurenčními výrobky
- zjištění příčin těchto rozdílů
- vytvoření plánů pro srovnávání rozdílů s konkurencí, nebo který předčí vlastnosti konkurenčních produktů

Benchmarking je možné provádět z pohledu zákazníka nebo z hlediska technického pomocí testů.

Bylo zjištěno, že nevhodné nebo nedostačující promítnutí požadavků zákazníka do návrhu výrobku tvoří až 80% následných problémů.[26, 25]

## 2.4.2. PROCESNÍ A FUNKČNÍ MAPA

Tento nástroj byl původně používán pouze pro procesní mapu a na tomto principu byla vytvořena modifikace Funkční produktové mapy, která se používá ve vývojové fázi produktu. Základní myšlenka tohoto nástroje je nadefinování a ohraničení procesu - projektu a

zmapování vlivu jednotlivých vstupů na dílčí nebo finální vlastnosti – výstupy. Jinými slovy je možné říci, že výstup je funkcí vstupů  $Y=f(x)$ . V každém úspěšném projektu je třeba řídit a mapovat jednotlivé vstupy a sledovat jejich vliv na výstupy.[26, 27]

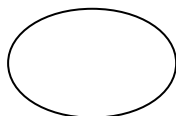
Daná metoda ať je to procesní mapa nebo její modifikace funkční produktová mapa, bývá vyjádřena graficky. Jednotlivé úkony jsou standardizované a mají jednotnou formu a označení, které je následující:



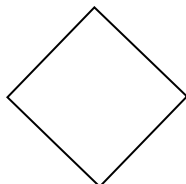
obdélník charakterizuje procesní/funkční krok



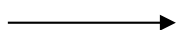
svislá linie u procesního/funkčního kroku představuje výstupy, které jsou označeny písmenem y



elipsou mohou být označeny vstupy do jednotlivých procesních kroků



kosočtvercem jsou znázorněny rozhodovací nebo testovací kroky, které mohou mít pozitivní nebo negativní výstup



vodorovná šipka značí směr toku procesu a používá se jako spojnice mezi jednotlivými kroky

Vstupy procesu jsou na základě poznatků a zkušeností vyhodnocovány dle stanovených pravidel a v procesní mapě bývají označeny následujícími písmeny, které vyjadřují charakter jednotlivých vstupů.

Označení C – zkratka pochází z anglického controlable – kontrolovaný vstup, který je možný dle požadavků procesu měnit

Označení S – standardize – standardní neboli pevně daný, který je pro daný proces neměnný a nezbytný

Označení N – noisy se používá pro vstupy, které mají rušivý nestandardní charakter a jejich vliv je nutné eliminovat, jelikož je nejsme schopni ovlivnit, nebo nevíme, jakým způsobem. Bohužel z dosavadních poznatků je patrné, že více jak polovina vstupních parametrů má tento charakter.

Označení X – critical – kritické je možné přiřadit ke kterémukoliv vstupu již označenému předcházejícími písmeny, protože je třeba si uvědomit, že i standardní vstup může být pro daný proces riskantní nebo kritický, jako příklad je možné uvést zvolenou metodiku nebo měřicí zařízení, software atd..

Jednotlivé vstupy je také možné charakterizovat nebo ještě lépe rozdělit dle metody 5 M (Man, Machine, Method, Materiál, Další okolní vlivy) tato metodika by měla pomoci k tomu aby na žádný vstup nebylo zapomenuto.[28, 27]

Základní rozdíl mezi procesní mapou a funkční produktovou mapou spočívá v činnosti, kterou mapuje, tedy nezabývá se procesem, ale funkční stránkou produktu, jeho vlastnostmi a používá dalších detailnějších vstupů, které mohou mít vliv na budoucí charakter produktu.

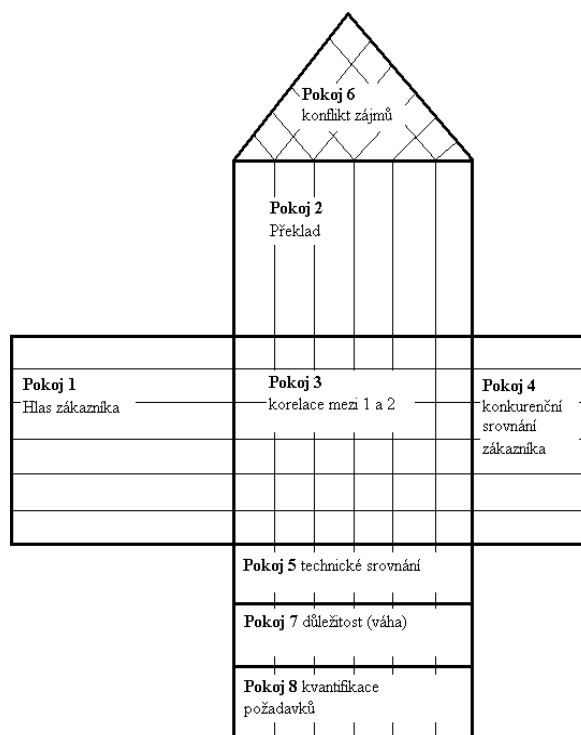
Zkráceně řečeno, zabývá se monitorováním produktu a jeho vlastností v závislosti na měnících se vstupech a jejich vlivu na konečné vlastnosti produktu. Výsledky zde dosažené bývají použity v dalších nástrojích jako vstupní parametry, například v designové FMEA a DOE ( Design of Experiment).[28]

### 2.4.3. QFD – QUALITY FUNCTIONAL DEPLOYMENT

Tento nástroj se využívá v počáteční fázi projektu, kde je třeba zjistit a vyhodnotit potřeby a přání zákazníka od vyvíjeného produktu nebo služby. Tento nástroj slouží k nadefinování těch vlastností, které je zákazník schopen akceptovat a za které je ochoten zaplatit, respektive co v očích zákazníka dělá cenu výrobku – zvyšuje hodnotu. Zde je třeba připomenout, že ne vždy špičkové vlastnosti jsou na trhu plně využity a pozitivně ohodnoceny.[25, 26]

Náklady a úsilí při jejich výrobě naopak snižuje na trhu jejich konkurenceschopnost, tento fakt je třeba mít vždy na zřeteli, pokud chceme dosáhnout úspěchu, vyvíjet pouze pro vyvíjení je krátkozraké a naprosto neefektivní, tím samozřejmě není myšleno, že pouze

komerčně využitelné produkty jsou smysluplné, ale i nekomerční výzkum by měl dodržovat obdobná pravidla a zjišťovat zda bude o daný produkt zájem a jaké jsou na něj kladeny požadavky a co se od něj očekává.[24]



Obr. 2.16: QFD Dům – příklad zpracování formuláře QFD

Jedním z nástrojů QFD je takzvaný VOC – Voice of Customer, který monitoruje požadavky budoucích potencionálních zákazníků a zabývá se i jejich prioritizací v očích zákazníka. Tento nástroj nejen že snižuje riziko špatného směru ve vývoji a cyklus vývoje, ale zajistí i lepší porozumění zákaznickovým požadavkům ve fázi vývoje, kdy náklady jsou v rámci celého procesu nejnižší, tedy minimalizuje vývojové a designové chyby a zlepšuje i komunikaci napříč jednotlivými obory. Dalším přínosem je i fakt že zajišťuje dokumentaci projektu v jeho úvodní fázi, výsledkem je jedna listina, která je ekvivalentní k vícestránkovým, složitým dokumentům. Listina obsahuje informace o zákaznických potřebách, funkčních vlastnostech výrobku nebo služby, specifikace výrobku nebo služby a specifikace procesu. Dokument má podobu matice, kde ve vodorovném směru jsou uvedeny jednotlivé zákaznickovy požadavky, které jsou ohodnoceny dle jeho priorit na ně kladených ve stupnici nula čtyři sedm a deset s tím, že čím vyšší hodnota tím důležitější znak pro zákazníka. Ve svislém směru jsou uvedeny vstupy daného produktu a maticí uprostřed jsou ohodnoceny dle stejného pravidla jako zákaznickova priorita tedy nula až deset jejich vliv na zákazníkem požadovanou vlastnost (viz obr 2.16). Hodnoty požadované zákazníkem a

obodované vstupy jsou vynásobeny a sečteny ve vodorovném směru a na základě nejvyššího součtu je vyhodnocen vliv vstupu pro daný produkt, jinými slovy zjistí se prioritace vstupů z hlediska požadavků zákazníka, a na dané vstupy se pak v následujícím procesu zaměří. Také je zde možné v případě většího počtu využít Paretova diagramu a zabývat se pouze dvaceti procenty vstupů, které dle Paretova pravidla mají vliv na osmdesát procent výstupů.[26]

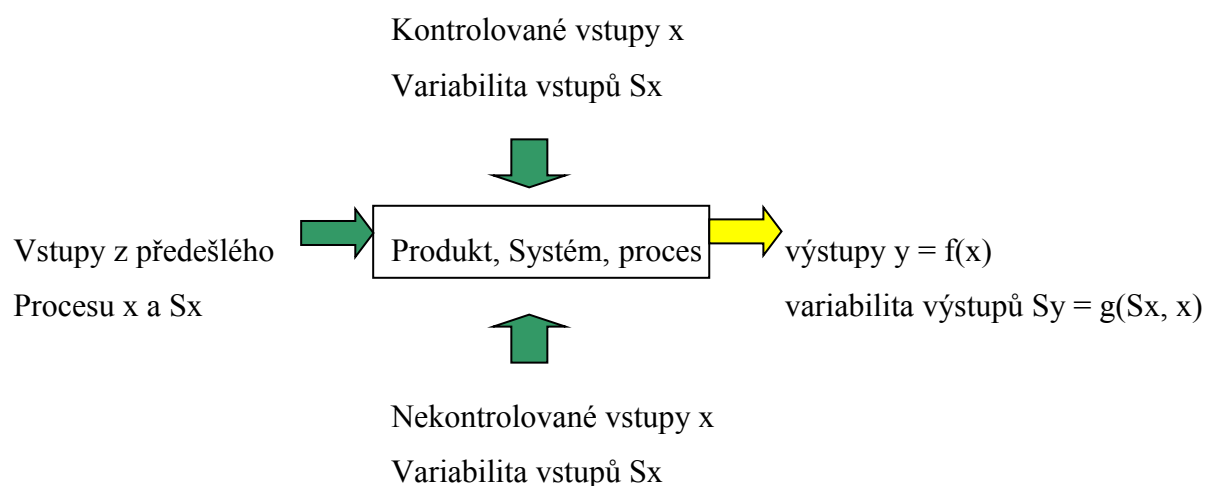
#### 2.4.4. DFMAT - DESIGN FOR MANUFACTURING, ASSEMBLY, TEST

Tento nástroj se využívá k určení a preventivnímu odhalení možných nedostatků v systému a jejich zabránění vzhledem k jejich funkčnímu uplatnění.

Zahrnuje v sobě Design for Manufacturing / Assembly , Design for Test – zjednodušení a zlepšení testovacích a měřících podmínek, Design for Enviroment – recyklační a znovuobnovitelné zdroje a jejich využití v procesu.[26]

#### 2.4.5. DOE – DESIGN OF EXPERIMENT

Identifikuje vliv měřitelných vstupů na neměřitelné nebo ne zcela přesně měřitelné výstupy. Převážně je využíván k bližšímu porozumění vlivu jednotlivých charakteristik vstupů na výstupy ve fázi kdy není možné využít dosavadní zkušenosti nebo neexistuje žádný vhodný model.



Obr. 2.17: Schématické znázornění procesu plánování experimentu

Základní znalosti získané z QFD, schopnosti procesu, DOE a regrese mohou být použity k získání lepších informací o vlivu vstupních parametrů na výstupy.

Metodika DOE je založena na změnách kontrolovaných vstupních parametrů a pozorováním – měřením vlivu změny na výstup. Rozlišujeme tři základní typy experimentů a to:

- experiment Pokus – omyl (metoda černé skříňky)
- experiment, kdy je měněn pouze jeden faktor a ostatní zůstávají stejné
- nejrozšířenější a základní typ DOE – více změn faktorů ve stejném experimentu které umožní porozumět vztahům mezi jednotlivými faktory.

Určení počtu potřebných faktorů – tzv.  $k$  – minimální počet faktorů tak, aby experiment mohl být proveditelný a měl vypovídající hodnotu. Pro zvýšení vypovídací schopnosti se využívá opakování měření.

Běžně se používá kódování faktorů a jejich známkování pomocí znaků plus a minus.

V případě, že je velké množství faktorů, je třeba vybrat pouze takové, které mají zásadní vliv na celkový charakter produktu, a s těmi pak pracovat. V případě většího množství faktorů je zcela běžný postup tzv. částečného faktoriálního experimentu, kdy nejsou v experimentu zahrnuty všechny kombinace faktorů.[27]

Pro názorné vysvětlení této metody vyhodnocování vzájemných vlivů mezi vstupními parametry a požadovaným výsledkem je nutné vysvětlit základní pojmy, se kterými bude dále pracováno.

Odezva je veličina, pomocí které vyjadřujeme výsledky experimentu. Odezva představuje závislou proměnnou.

Faktor neboli parametr je nezávislá návrhová proměnná, která ovlivňuje charakteristiku jakosti. Symbolicky označujeme faktory velkými tiskacími písmeny, tj. A,B,C, atd. a jejich úrovně pro experiment označujeme jako A1 (faktor A na první úrovni), A2 (faktor A na druhé úrovni), atd. Rozlišujeme dva základní druhy faktorů:

- Regulovatelný faktor je návrhová proměnná, o které si myslíme, že ovlivňuje odezvu a je přitom začleněna do experimentu. Hodnotu proměnné můžeme a zároveň chceme nastavit a udržovat.



- Rušivý faktor je faktor, který může negativně ovlivňovat odezvu. Takový faktor nemůžeme nebo nechceme při vlastní aplikaci nastavit a udržovat na požadované hodnotě, a může se měnit během experimentu.
- Interakce je kombinovaný účinek dvou faktorů, tzn. účinek jednoho faktoru je závislý na hodnotě nastavení druhého faktoru. Interakci dvou faktorů zapisujeme symbolicky jako AB.

Výsledkem plánování experimentů je definovaný cíl, kterého chceme dosáhnout, a charakteristika jakosti, která je měřítkem pro posouzení, zda cíle bylo dosaženo. Kromě toho známe potenciální faktory, které nejpravděpodobněji ovlivňují danou charakteristiku jakosti jejich úrovně. Při návrhu experimentů musíme přiřadit faktory do ortogonální sestavy. U jednoduchých experimentů, tj. u experimentů, kde neuvažujeme o interakcích nebo o modifikacích ortogonálních soustav, je přiřazení faktorů do soustavy velmi jednoduchou záležitostí. Faktory totiž zařazujeme do jednotlivých sloupců zcela libovolně.

Navrhování experimentů pomocí standardních soustav se používají zejména v počáteční fázi experimentování, kdy se snažíme zkoumat co největší množství faktorů, a proto neuvažujeme ani o interakcích, ani o opakování experimentů.

#### 2.4.6. STATISTICAL ASSESMENT METHOD

Metodika pomocí které je možné nalézt matematickou závislost mezi vstupy a výstupy ve formě transformační funkce.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (43)$$

#### 2.4. 7. MSA – MEASUREMENT SYSTEM ANALYSIS

Analýza měřících systémů - MSA je zkratka pro metodu sloužící k získání a ověření zda zkušební metoda a naměřené hodnoty je možné brát jako relevantní a vypovídající o správnosti procesu a vlastnostech produktu. Kvalita naměřených dat úzce souvisí se statistickými vlastnostmi opakovaných měření, která jsou získána systémem měření za stálých podmínek. Rozlišujeme dva druhy kvality, a to kvalitu vysokou, kde všechna měření jsou blízka správné hodnotě, a kvalitu nízkou, která nám říká, že některá nebo dokonce všechna

měření jsou daleko od správné hodnoty. Pro specifikování kvality naměřených dat se používají zejména 2 statistické veličiny:

1. vychýlení (poloha dat vzhledem ke správné hodnotě)
2. rozptyl.

V měřicím systému existuje variabilita, která ovlivňuje jednotlivá měření a následně rozhodnutí založená na těchto údajích. Chyby systému měření

#### 1. Vychýlení (Bias)

Alternativní používané názvy pro úchytku jsou strannost nebo přesnost měřidla. Vychýlení je rozdíl mezi zjištěným průměrem měření a referenční hodnotou. Referenční hodnota je hodnota, která slouží jako smluvní reference pro měřené hodnoty. Můžeme ji určit zprůměrováním několika měření provedených měřicím zařízením na vyšší úrovni.

#### 2. Opakovatelnost (Repetability)

Opakovatelnost je variabilita výsledků měření, které získáme jedním měřicím přístrojem. Tento přístroj byl použit 1 pracovníkem pro opakované měření stejných charakteristik na stejném výrobku. Také se jí říká inherentní přesnost měřicího zařízení.

#### 3. Reprodukovatelnost (Reproducibility)

Reprodukovatelnost je variabilita průměrů měření prováděných různými pracovníky, kteří používají stejné měřidlo pro měření stejné charakteristiky na stejném výrobku. Jde o variabilitu systému měření, která je způsobena rozdílností (chování) hodnotitelů.

#### 4. Stabilita (Stability, Drift)

Stabilita neboli drift je celková variabilita v měřeních, získaná měřicím systémem na stejném výrobku (etalonu) při měření stejné charakteristiky v delším časovém období. Stabilní systém nevykazuje v čase drift. Stabilita je podobná reprodukovatelnosti s tím, že variabilitu nezpůsobuje hodnotitel, ale čas.

## 5. Linearita

Linearita je rozdíl mezi hodnotami úchylny v předpokládaném operačním rozsahu měřidla.

Postupům pro vyhodnocení výše uvedených statistických veličin se někdy říká metoda R&R, protože k posouzení se využívají dvě statistické vlastnosti, a to opakovatelnost a reprodukovatelnost.

Tyto postupy jsou ve výrobě snadno pochopitelné i bez hlubší znalosti statistiky.

Stanovení jednotlivých veličin pro systém měření - pro výpočet používáme v zásadě 3 postupy:

- a. Metoda rozpětí (určíme pouze R&R)
- b. Metoda průměru a rozpětí (určíme vše, kromě interakce)
- c. Metoda ANOVA (kompletní výpočet, včetně interakce)

Reprodukovatelnost je variabilita v systému měření, která je způsobena různými hodnotiteli. Abychom mohli reprodukovatelnost vypočítat, musíme napřed kvantifikovat opakovatelnost. Metoda rozpětí není ale schopna separovat opakovatelnost od reprodukovatelnosti. Je to tedy jednoduchá metoda, která kvantifikuje opakovatelnost a reprodukovatelnost měřicího systému. [24, 28, 27]

Opakovatelnost a reprodukovatelnost (R&R) vypočteme:

$$R\&R = 5,15 \cdot \text{průměrné rozpětí} / d_2^* \quad (44)$$

Kde  $d_2^*$  je konstanta, kterou získáváme z Duncanových tabulek, Výpočty jsou založeny na šířce intervalu, který obsahuje 99% měření. Tato hodnota byla určena AIAG (Automotive Industry Action Group). 99% oblasti pod funkcí hustoty pravděpodobnosti normálního rozdělení představuje interval plus-minus 2,575 sigma.

#### 2.4.8. ZPŮSOBILOST PROCESU – cp a cpk

Schopnost procesu a jeho stabilita jsou důležité faktory a je třeba je brát v úvahu již ve fázi navrhování změn v procesu či produktu. V praxi se nesetkáváme pouze se zjišťováním schopnosti procesu cp, ale i se schopností stroje cm a schopností měřicí metody cg. Pro určení predikčních hodnot jsou využívány hodnoty cg, cm a cp, při již známých hodnotách se v poslední době přistupuje k hodnotám cpk, cmk a cgk, které ve svém výpočtu zahrnují informaci nejen o šířce intervalu rozložení, ale i o charakteru polohy jednotlivých hodnot.

Schopnost procesu je možné nepřímo určit pomocí PPM – počet vadných kusů na milion dodaných kusů, nebo pomocí tzv. sigma skóre. Metodika k určení schopnosti procesu je jedním z nástrojů používaných k zajištění kvality dodávaných produktů nebo služeb. Slouží nejen k určení identifikaci místa defektu, ale i k zajištění preventivních nápravných opatření vedoucích k zabránění dalších chyb.[28]

Posuzujeme pomocí koeficientů chování cp a cpk v již běžícím procesu. Nebo pomocí koeficientů výkonnosti Pp a Ppk (předběžná způsobilost) u procesu, který zavádíme.

**cp a cpk > 1,67** Proces pravděpodobně splňuje požadavky zákazníka.

**1,33 < cpk < 1,67** Proces nemusí splňovat požadavky zákazníka. Po zahájení výroby je třeba věnovat zvýšenou pozornost danému znaku, dokud není doloženo trvale, že  $cpk > 1,33$ .

**cpk < 1,33** Proces nevyhovuje pro splnění požadavků zákazníka. Zlepšování procesu musí mít vysokou prioritu a musí být dokumentováno podle plánu nápravných opatření. Do té doby než je trvale splněna hodnota  $cpk = 1,33$ , se vyžaduje zpřísněná kontrola. Upravený kontrolní plán musí být schválen zákazníkem.

Charakteristiky Cp a Cpk jsou určeny pro stanovení způsobilosti procesu výroby produktu, pro určení schopnosti respektive stability celkové výroby (strojů a výrobních zařízení) se používá charakteristika Cm a Cmk a pro stanovení optimálních měřících metod a měřících zařízení je využíváno charakteristik Cg a Cgk a metody R a R.

Pro zjištění úrovně Six Sigma u zvoleného produktu se používá metoda Sigma score nebo-li Z score. Analýza způsobilosti se vypočítává rozdílně pro atributy a jinak pro proměnné. V případě atributů se vychází z metodiky DPMO – počet chyb na milion příležitostí – v úvahu se berou všechny chyby, které se na daném produktu, nebo službě vyskytují – mohou vyskytnout.

$$DPMO = \frac{D}{N * O} * 1.000.000 \quad (45)$$

Kde

D - je celkový počet defektů

N – celkový počet jednotek

O – počet příležitostí na jednotku

Tento údaj je možné využít pro interní potřebu – našeho zákazníka zajímá pouze produkt nebo služba bez chyb – tzn. V případě více chyb na jednom produktu je počítáno jako pouze s jednou neshodou ( metodika PPM), která však není z tohoto hlediska dostačující.

V případě zajištění kvality procesu six sigma odpovídá hodnota PPM 3,4 což je přibližně 90% bezchybných produktů.

#### 2.4.9. FMEA – FAILURE MODE and EFFECT ANALYSIS

FMEA - Failure Mode and Effects Analysis tzv. analýza mechanismu a účinku poruch jde o metodiku , kterou se zjišťují a hodnotí možné příčiny poruch výrobku nebo výrobního procesu s cílem určit priority opatření ke zlepšení.[28]

Analýza možnosti vzniku a vlivu vad je analytická metoda k vyhledávání potenciálních slabin a ke zjištění jejich významu. Pomocí systematické optimalizace je dosahováno omezení rizik a nákladů na vady a zlepšení spolehlivosti. FMEA se používá u systémů, výrobků a procesů. Je používána při vývoji nového výrobku, nebo použití nových výrobních postupů, u výrobků se stanovenými bezpečnostně – technickými požadavky, při změně výrobku nebo výrobního postupu, u nových podmínek použití stávajícího výrobku, v případě potíží s výrobkem anebo na žádost zákazníka. Při jejím prvním vypracování se opírá o teoretické znalosti a o stávající zkušenosti. FMEA je průběžně aktualizována a to nejen s ohledem na zaváděná zlepšovací opatření nýbrž také na základě poznatků z pokusů, měření atd. a informací z provozu. Dřívější FMEA je možné použít při vývoji nového podobného výrobku. FMEA dělí na tři typy – a to na FMEu procesní, konstrukční a systémovou.

FMEA procesní prověřuje, zda plánování procesu a provedení znaků výrobků a komponent odpovídá výkresům a požadavkům zákazníka vzhledem k funkčnosti výrobku.

FMEA konstrukční – prověřuje zda vytváření a uspořádání výrobků a komponent je nastaveno tak, aby bylo zabráněno konstrukčním chybám a konstrukčně ovlivnitelným chybám.[27, 26]

FMEA systémová se zaměřuje na funkčně správnou spolupráci jednotlivých komponent systému a jejich spojení tak, aby při návrhu systému bylo zamezeno vadám z hlediska rizik po dodání.

Popis jednotlivých částí ve formuláři FMEA :

- Komponenta nebo proces – o jaký proces nebo komponentu výrobku se jedná, u procesní FMEA se jedná o seznam analyzovaných pracovních operací/ kroků dle pracovního postupu.
- Funkce – funkce a parametry, které jsou plněny systémem, komponentou, procesem, tzn. Jaké funkce musí systém nebo komponenta nebo proces plnit. U FMEA procesu jsou vyšetřovány všechny důležité funkce procesu a parametry dílů.
- Typ – druh chyby – chybná funkce nebo způsob chování při kterém by nemohla být splněna požadovaná funkce nebo charakterová vlastnost – parametr. Jinými slovy které typy chyb mohou negativně ovlivnit funkci výrobku.
- Následek chyby – působení chyby v procesu, působení chyby na systém na výrobek z hlediska zákazníka. Pokud je to možné do FMEA se zanáší co možná nejvíce přesný popis různých působení chyby na systém, popř. zákazníky.
- Zvláštní parametry K – signifikantní neboli kritické parametry zajišťují instrukce nebo způsob nakládání – manipulaci s výrobkem, komponentou, způsob skladování nebo speciální zákaznické požadavky.
- Příčina chyby – příčiny a podmínky, které mohou vyvolat posuzovaný typ chyby. Je nutné aby popis chyby byl co nejpřesnější, tak aby chyba byla vyhodnocena správně a stanoveny správná a účinná nápravná opatření. Velmi často pro stanovení příčiny chyby se používá metodika 5M, nebo metoda rybí kosti tzv. Ishikawa, nebo kombinací obou těchto metod, popřípadě metodou 5 x proč..

- Zamezení chyby – jedná se o zavedení nápravných opatření, která buď spočívají v omezení výskytu příčin chyb, anebo omezují důležitost chyby. Zde je velmi důležité, aby byly vyhodnoceny již zavedená opatření vedoucí k zamezení rizika chyb
- Zjištění chyby - opatření která pomáhají detekovat včasné zjištění chyb, popřípadě detekci zlepšují.
- Kriteria hodnocení důležitosti následků chyb tzv. Závažnost chyby **SEV** – jsou rozdělena do desíti kategorií, kdy kategorie 10 je velmi závažná chyba, v kategorii 1 jsou chyby které nemají žádný vliv.
- Pravděpodobnost výskytu chyby **OCC** – četnost výskytu – obdobně jako v případě důležitosti chyby – čím vyšší kategorie tím, vyšší četnost výskytu. Tzn. V kategorii 10 jsou chyby, které se vyskytují velmi často a naopak chyby z kategorie 1 jsou nepravděpodobné.
- Kategorie pravděpodobnost zjištění **DET** – odhalení chyby – chyby v kategorii 10 nelze nebo není možné odhalit, chyby z kategorie 1 jsou chyby, které je možné odhalit aniž by byla vyvíjena speciální kontrola, tzv. pouhý okem.
- RPN – tzv Risk Priority Number – pomocí RPN lze stanovit závažnost možných chyb, které mohou nastat. Postupuje se dle výpočtu uvedeného níže.

$$RPN = DET * OCC * SEV \quad (46)$$

V případě hodnoty RPN vyšší než 100 (lze si limity nastavit individuálně) je nutné stanovit nápravná opatření tak, aby bylo možné chybě zabráněno, v první řadě se pozornost soustřeďuje na zlepšení odhalitelnosti chyby, v dalším kroku k snížení četnosti. V určitých případech není možné výskyt chyb eliminovat úplně, proto je snaha alespoň snížit četnost jejich výskytu a především jejich odhalitelnost a to již během přípravy.[27]

Process Step/Input	Potential Failure Mode	Potential Failure Effects	SEV	Potential Causes	OCC	Current Controls	DET	RPN	Actions Recommended	Resp.	Actions Taken	SEV	OCC	DET	RPN

Obr. 2.17: Ukázka formuláře pro metodiku FMEA

## 2.4.10. KONTROLNÍ PLÁN

Kontrolní plán popisuje soubor činností, které se provádějí v každé etapě procesu včetně požadavků při příjmu materiálu, procesní, výstupní a periodické kontroly, aby se zabezpečilo, že všechny výstupy procesu budou pod kontrolou. Během pravidelné sériové výroby poskytují kontrolní plány také sledování procesu metody kontrol, které se používají pro kontrolu znaků výrobků. Poněvadž se od procesů očekává, že se budou průběžně aktualizovat a zlepšovat, kontrolní plán odráží strategii, která je odezvou na změněné podmínky procesu.[27, 28]

Kontrolní plán představuje písemný popis celkového systému kontroly částí a procesů, reflektuje rozhodnutí provedení při vytvoření kontrolní strategie.

Kontrolní plán zahrnuje popis cílového stavu – standardu a dále plán reakce, který popisuje, co se má udělat v případě, že se daný stav odlišuje od cílového.

Přínosy zavedení kontrolního plánu spočívají v:

- zlepšení celkové kvality výrobku nebo služby
- redukcí odchylek od cílové – požadované kvality
- snížení neshod a variability procesu
- je možné jej považovat za komunikační nástroj

Process Step	What to Check	Frequency	Source	Action	Responsible
Surveying Customers	How many VOC surveys were completed in the month	Monthly	CustomerSat	If < 10 contact CCA and increase No planned surveys for following month	VOC Administrator / CCA
Risk Recording	Were the Risk Registers for all branches updated on risk call	Monthly	CCA	If NO for any branch contact service leader to arrange completion within one week	VOC Administrator
Action Resolution	Number of overdue Customer actions at month end	Monthly	CustomerSat	If > 20 contact CCA with details of overdue actions. May need to suspend surveys until under control	VOC Administrator / CCA
Operational Performance	Check that the monthly metrics for PPM Completion, On Time Arrival and On Time Completion do not show deterioration.	Monthly	GCCC	If PPM < 92%, Arrival < 85% or Completion < 85% - Determine in which branches the problem is and correct.	Service Leaders
Quantify Red Risk	Percentage of contracts per branch highlighted as Red Risk	Monthly	Risk Register	If % risk is not reduced on previous month inform Service Leaders	CCA
Cancellation Rate (Value)	Value of service contracts cancelled Ytd as a percentage of opening contract base for year	Monthly	Cancellation Tracking Process	If total cancellations in any month > 2% of opening contract base for year highlight to Service Leaders	VOC Administrator
Cancellation Rate (Number)	Number of service contracts cancelled as a percentage of number of contracts at start of year	Monthly	Cancellation Tracking Process	If > 5 in any one month highlight to Service Leaders & CCA	VOC Administrator
Cancellation Reasons	Check for trend changes in reasons for cancellation	Monthly	Cancellation Tracking Process	If any new trends in the reasons for cancellation can be seen in the graphs	VOC Administrator
Satisfaction Metrics	Check that Customer Satisfaction indicators are increasing towards the corporate target. Record on Control Charts	Monthly	CustomerSat	If Loyalty Index falls in 3 consecutive months discuss data with BB.	CCA
Quarterly VOC Review	Quarterly meeting to review the overall VOC process. See agenda tab	Qrtly	VOC Process	Revise process or Control Plan as required based on feedback	CCA

Obr. 2.18: Schématické znázornění procesu plánování experimentu



## 2.4.11. SPC – STATISTICAL PROCESS CONTROL

Za jednu z možností interpretace chování produktu je možné použít metodu SPC – jedná se o metodu, kdy na základě statistiky a pravděpodobnosti sestavujeme průběhový diagram, který je doplněn o statistické meze, které určují pásmo, ve kterém by se hodnoty měly pohybovat. Mezi tím říkáme regulační meze, SPC graf – regulační graf doplněný o další informace se nazývá regulační karta. Jednou z výhod metody SPC je možnost okamžitého odhalení chyby – anomálie v procesu a snížení variability procesu.

Abychom mohli výrobní proces regulovat, musíme znát jeho charakteristiky, které zjišťujeme z naměřených hodnot během jeho pozorování. Pro další zpracování výsledky uspořádáme v první řadě do histogramu, znázorňujícím jejich rozložení. Na výsledky potom nahlížíme prostřednictvím charakteristických ukazatelů - ukazatelů polohy, ukazatelů rozptylu a typů rozložení.[29]

Dva po sobě vyrobené díly nejsou nikdy rozměrově stejné. Odchytky jednoho znaku jsou vždy způsobené určitými vlivy, které lze rozřadit do dvou kategorií.

Náhodné vlivy vznikají takovými faktory, jež nejsou přímo zřetelné, mají mnoho malých příčin, jsou stabilní, předpověditelné a trvají dokud neuděláme opatření k jejich eliminaci. Naměřené hodnoty u jednoho produktu z jednoho výrobního procesu, na jehož rozptyl působí pouze náhodné vlivy, vytvářejí obraz rozptylu, který je časově stálý, a tudíž předpověditelný.

Zvláštní (systematické) vlivy jsou ovlivněny faktory, které se vyskytují nepravidelně, a jsou tedy nepředpověditelné. Lze je odstranit pouze přímým zásahem do procesu.

V závislosti na přítomnosti náhodných a zvláštních vlivů, na jejich podílu a úrovni se proces může nacházet ve dvou základních stavech.

- Příčinou rozptylu jsou zvláštní vlivy. Prostřednictvím techniky regulačních karet je potřeba vyhledávat okamžiky jejich působení, analyzovat jejich bezprostřední příčiny a přiměřeným způsobem je eliminovat. Popis techniky regulačních karet není předmětem této práce.
- Příčinou rozptylu jsou náhodné vlivy. Tento stav není výrobnímu procesu dán přírodou, ale je spíše cílem, kterého se dosahuje postupným vylučováním zvláštních příčin rozptylu.

Způsobilost (schopnost) procesu je mírou skutečné jakosti procesu ve vztahu ke specifikaci. Zjišťujeme ji po odstranění všech systematických vlivů - tedy ve stavu, kdy je proces pod statistickou kontrolou. Při vyšetřování způsobilosti procesu se zkoumá pouze rozptyl způsobený náhodnými vlivy. Jestliže je příliš velký, nemůže tento proces vyrábět produkty, které trvale plní přání odběratele. Takový proces je potřeba vyšetřit a provést potřebná opatření.[29]

Způsobilostí procesu můžeme vyjádřit s jakou rezervou leží regulační meze uvnitř pásma vymezeného specifikacemi (technickými mezemi). Způsobilost určujeme pomocí dvou indexů způsobilosti:

**index způsobilosti (Cp)** - variabilita procesu

$$cp = (USL - LSL) / 6\sigma \quad (47)$$

USL - horní specifikace

LSL - dolní specifikace

$\sigma$  - směrodatná odchylka procesu ( $\sigma = R/d_2$ )

**index způsobilosti Cpk** - variabilita a nastavení procesu

$$cpk = \min[USL - \bar{X} / 3\sigma, \bar{X} - LSL / 3\sigma] \quad (48)$$

$\bar{X}$  - střední hodnota

$\sigma$  - směrodatná odchylka procesu ( $\sigma = R/d_2$ )

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce bylo sledovat vliv podílu PEN v řetězci tereftalátu v závislosti na měnících se mechanických a teplotních podmínkách. K tomuto zjišťování byly využity metody termickomechanické analýzy, jejich popis a způsob měření spolu s dosaženými výsledky a jejich vyhodnocením je popsán v následujících kapitolách.

Celkové zhodnocení práce bylo provedeno na principech Six Sigma metodiky a celý experiment byl veden jako projekt.

#### 3.1. MATERIÁL

Pro tuto práci byla využita málo dloužená polyetylentereftalátová vlákna s různým podílem PEN složky v řetězci tereftalátu. Tato vlákna byla vyrobena společností DuPont a k prvním výzkumným experimentům poskytnuta TU v Liberci. Vlákna byla ve formě stříže.

Materiál polyethylen 2,6 naftalen – PEN je charakteristický vyššími hodnotami  $T_g$  (123 °C), vyšší teplotou krystalizace (194 °C) a vyšší teplotou tání (270 °C) a v neposlední řadě zlepšenými mechanickými vlastnostmi než klasické PET vlákno.

Přípravou směsného vlákna PET/PEN bylo zamýšleno zkombinovat speciální vlastnosti, které poskytují PEN vlákna s ekonomicky přijatelnou výrobou PET vláken. Pomocí transesterifikace byl připraven tento kopolymer PET/PEN.

#### 3.2. ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY VLÁKEN

Na jednotlivých vzorcích byla provedena tzv. temperance materiálů a to dvěma různými způsoby a na základě těchto procesů byla stanoven stupeň srážlivosti materiálu. První metoda spočívala v temperování vláken ve vroucí vodě po dobu 20 minut a druhá metoda je založena na temperaci materiálu v horkovzdušné troubě při teplotě 180 °C po dobu 10 minut. Průměrné výsledky z pěti jednotlivých měření jsou uvedeny v tabulce II. Z hodnot v tabulce je patrné, že rostoucí srážlivost je dána podílem PEN složky v řetězci, kde vyšší podíl amorfnní fáze způsobuje její nárůst. Napětí, které vyvolává proces krystalizace, by mohla zredukovat vyšší srážlivost.

Tabulka II: Průměrné hodnoty pro srážlivost vláken

Vzorek	podíl PEN složky [%]	Srážlivost ve vroucí vodě [%]	Srážlivost ve vzduchu 180°C [%]
A	0	0,4	2,7
B	5	1,4	4,7
C	10	1,2	7,0
D	15	2,2	8,4
E	20	2,2	14,5

### 3.3. POPIS POUŽITÝCH MĚŘÍCÍCH METOD A ZAŘÍZENÍ

Ke zjišťování základních termických a mechanických veličin byly využity následující měřicí přístroje. Aparatura DSC 6 firmy Perkin-Elmer, přístroj TMA CX O3R, aparatura DMA DX04T a přístroje Vibroskop 400 a Vibrodyn 400. K tomuto výzkumu byly zvoleny níže uvedené typy metod měření.

#### 3.3.1. VIBRODYN, VIBROSKOP 400

Jednotlivá vlákna předloženého materiálu se nejprve proměřila na přístroji Vibroskop 400, kde byla změřena jemnost vláken v dtex a na základě získaných informací o jemnostech vláken bylo zvoleno vhodné předpětí, pro druhou část zkoušky, která se provádí na přístroji Vibrodyn 400 zjišťuje pevnost vláken v tahu.

Jednotlivé výsledky tohoto měření jsou uvedeny v příloze č.1. Průměrné hodnoty měření jsou zaznamenány v tabulce číslo VI.

Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze byla provedena na základě metodiky Six Sigma, kdy byl zkoumán vliv jemnosti vláken, jejich variabilita a materiálové složení nejen na jejich mechanické, ale i na termické vlastnosti.

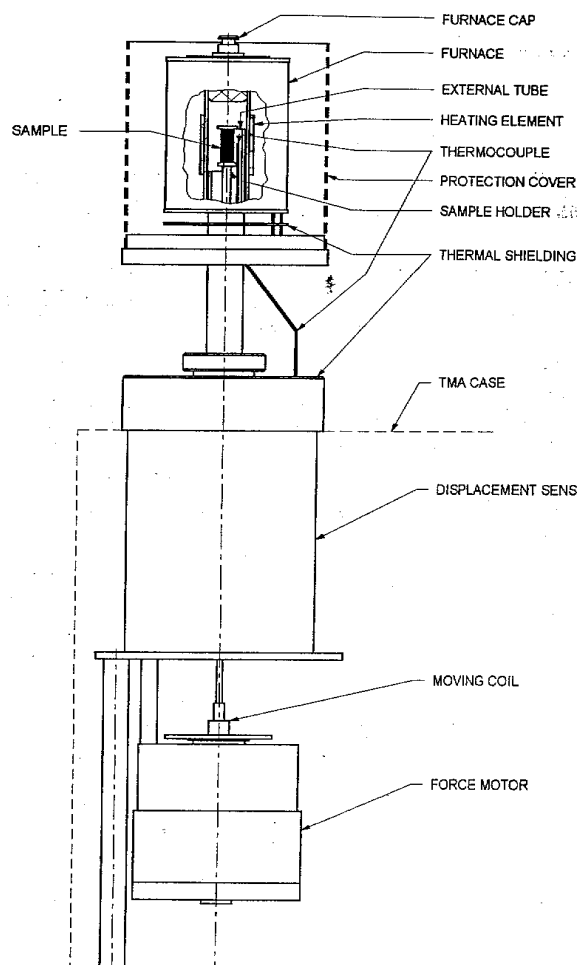
### 3.3.2. TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA (TMA)

Tato metoda se vyvinula z metody zvané dilatometrie. U této metody je vzorek podroben konstantnímu zatížení a sleduje se expanze vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. Vzorek je umístěn v ochranném křemíkovém obalu, aby nedošlo k nalepení zkoušeného materiálu na měřicí zařízení, kterým je pec. Pec bývá vyrobena z korundové keramiky a pomocí čidla a termočlánku umístěného v blízkosti vzorku se zajistí teplotní program. Zvolením příslušného teplotního programu lze mít sílu buď statickou při níž se její velikost v čase nemění, nebo dynamickou, při níž dochází k periodické změně její velikosti.

Vedle zjišťovaných rozměrů lze zjistit bod měknutí a tání, teplotu zesklnění, koeficient tepelné roztažnosti v daném intervalu nebo průběh koeficientu roztažnosti v závislosti na teplotě.[30]

#### 3.3.1.1. TECHNICKÉ PARAMETRY - TMA

- Teplotní rozsah pece: teplota okolí až 800 °C
- Rychlost ohřevu vzorku: 0,1 až 20 °C/min
- Rychlost chlazení vzorku: podle teploty pece až 20 °C/min
- Přesnost regulace teploty:  $\pm 2$  °C
- Přesnost měření teploty vzorku: typ lepší než  $\pm 2$  °C
- Počet kroků měřicího programu: 1 až 40
- Max. délka isotermy: 9999 min. tj. asi 166 h
- Max délka celého Temp/Force programu: min. 266 dní
- Max. průměr vzorku: 6 mm
- Max. výška vzorku: 16 mm
- Pracovní rozsah snímače výšky vzorku: 0 až 22 mm
- Max. změna výšky vzorku při měření: min.  $\pm 2,5$  mm
- Citlivost snímače výšky: 0,01 mikrometrů
- Nelinearita snímače výšky: typ. Menší než 0,1 % z rozsahu 20 mm
- Síla na vzorek: 0 až 1000 mN s krokem 1mN, implicitně se nastaví 10 mN
- Rozsah pracovních teplot: 20 až +30 °C, optimální 25 °C



Obr. 3.1: Schématický nákres přístroje TMA

### 3.3.1.2. PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky na zkoušku byly připraveny nastříháním jednotlivých vláken na maximální délku 1mm a umístěny do měřicí nádoby z křemíkového skla.

Dále byl měřený vzorek vložen do měřicí aparatury TMA a podroben měření. Počáteční výška měřeného vzorku byla změřena při síle 10 mN. A pro zjišťování žádaných parametrů byl použit následně zvolený program:

1. ohřev na 200°C rychlostí 5°C/min při statické síle 100mN
2. chlazení na 30°C rychlostí 5°C/min při statické síle 100mN

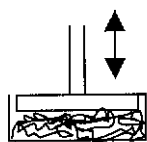
U každého typu vlákna byla provedena dvě měření. Výsledky měření jsou uvedeny v kapitole 4.2..

### 3.3.3. DYNAMICKO MECHANICKÁ ANALÝZA - (DMA)

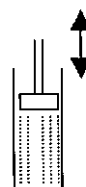
Tato metoda je založena na principu dynamického namáhání materiálu a zaznamenávání fyzikálních vlastností vláken měnících se v závislosti na rozdílných frekvencích, teplotách anebo čase. Pomocí této metody je možné získat informace o teplotě skelného přechodu, míře mechanických ztrát v materiálu, stupni krystalizace a míře orientace a dále o teplotní stabilitě například stárnutí materiálu. Pro zjišťování těchto charakteristik je možné využít následující způsoby měření: tah, tlak, tříbodový ohyb, jednoduše vetknutý nosník, dvojité vetknutý nosník a smyk. Pro tuto práci byly využity dva možné způsoby měření – tahová zkouška a zkouška tlaková. V obou případech bylo nutné měřicí metodu částečně upravit.

Zkouška v tahu - kde kvůli vysoké tažnosti materiálu bylo nutné poupravit metodu měření, kdy při standardním způsobu dynamického namáhání docházelo k plastické deformaci. Jedním ze způsobů řešení byla možnost zmenšení upínací délky vláken ze 30 mm na 10 až 20 mm a druhým způsobem byla možnost protažení vláken – takzvané dloužení za studena, před samotným experimentem na aparatuře DMA. Bohužel u této přípravy dojde ke změně vlastností vláken, které jsou tématem zjišťování.

Zkouška v tlaku – i zde byla nutná jistá modifikace způsobu měření a to následovně. Jednotlivá vlákna byla nastříhána na vlákna o velikosti cca 1 mm a vložena do obdobného přípravku, jaký se využívá u přístroje TMA, vlákna v přípravku byla náhodně uspořádána. V tomto případě byla i prověřována možnost měřit tlakovou odezvu na vlákna uspořádaná v podélném směru, popřípadě možnost měřit odezvu při vzpěrovém namáhání. Pro tyto způsoby je nutné, ale zpracovat vhodnou metodiku měření a vhodný přípravek, pravděpodobně pryskyřici, do které by vlákna byla zalita. Za daných podmínek experimentu byly tyto možnosti z dalšího zkoumání vyloučeny.



a)



b)

Obr. 3.2: Návrh měřících přípravků a způsob uspořádání vláken při zkoušce v tlaku  
a) náhodné uspořádání vláken b) vlákna v podélném směru zalitá do pryskyřice

Při měřeních metodikou tlaku nebyly i přes veškerou snahu nalezeny optimální podmínky pro daný experiment tak, aby měření bylo reprodukovatelné a dosažené výsledky bylo možné dále použít.

Z dosažených měření na aparatuře DMA je možné za důvěryhodné považovat prozatím pouze výsledky získané z tahových křivek namáhání, možnosti rozšíření měření obdobných materiálů jsou i nadále otázkou dalšího výzkumu.

#### 3.3.1.3. TECHNICKÉ PARAMETRY - DMA

- Frekvenční rozsah 0,0001 až 100 Hz
- Rozsah síly od -10 N do 10 N
- Rozsah deformace od -2 mm do 2 mm
- Rozsah teploty od -120 °C do 500 °C
- Rychlost ohřevu od 0,1 do 25 °C/min
- Rychlost chlazení od 0,1 do 10 °C/min
- Délka izotermy od 0 do 525600 min
- Rozsah modulu pružnosti  $10^2$  -  $10^{12}$  Pa

#### 3.3.1.4. PŘÍPRAVA VZORKŮ

Z důvodů snazšího umístění byla PET vlákna nalepena do papírových rámečků velikosti 1x1 cm a pomocí nich byl vzorek upnut do čelistí v peci, kde po upnutí vzorku byl rámeček na začátku měření přestříhnut.

#### 3.3.1.5. POSTUP MĚŘENÍ NA DMA

Do programu byly navoleny níže uvedené parametry a pomocí programu se vzorek v čelistech napnul. Po uzavření přístroje byl spuštěn program a vzorek byl temperován na teplotě 180 °C. Tato teplota byla zvolena s ohledem na chování vlákna při předchozích experimentech a také proto, aby nedocházelo k natavování vlákna. Po skončení měření byly získané grafy vyhodnoceny pomocí programu Grapher.[14]



### **Nastavení přístroje**

Modul pružnosti ( zjištěný na trhačím stroji LA TEST V 2,5)  $1,117 \times 10^9$  Pa

Průběh síly sinus

Deformační mod tah

Způsoby vkládání síly měření s konstantní silou

Měřicí mod teplotní program

Amplituda síly -150 až 200 mN

Deformační limit 2 mm

Frekvence 0,1 Hz

Ohřev do 180 °C

Rychlost ohřevu 10 °C/min

Izoterma 10 min

Upínací délka 10 mm

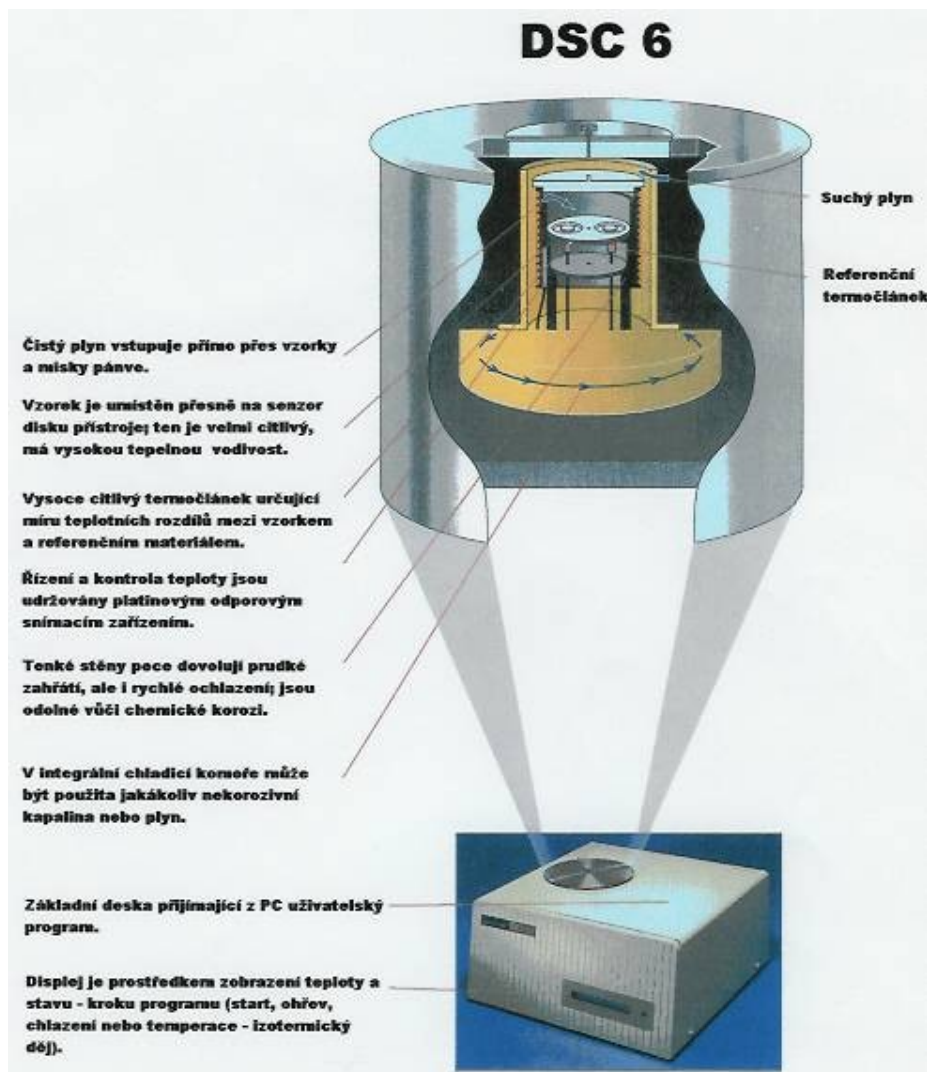
Aby bylo možné experiment uskutečnit bylo třeba vlákna před vlastním měřením podrobit dlouhému procesu minimálně o 50 % jejich počáteční délky z důvodů jejich vysoké plasticity. Větší počet naměřených hodnot bylo možné získat pouze u vzorků vláken typu A, které jsou bez obsahu naftalenu v řetězci. U tohoto typu bylo vlákno z experimentálních důvodů předdlouženo o 50 %, 60 % a 65 % počáteční délky.

Zbývající vzorky vláken byly vydlouženy pouze na hodnotu 50 % počáteční délky a na výsledných grafech měření byly odečteny hodnoty z maxima křivky teplotní závislosti ztrátového činitele. Ztrátový činitel zde udává při jaké teplotě je fázové zpoždění – plastická složka za složkou elastickou největší. V některých případech byly výsledky měření velmi špatně opakovatelné z důvodů nestabilního chování nedloužených vláken, a proto i z tohoto důvodu není dodržen stejný počet měření u všech typů vláken.

### **3.3.4. DIFERENČNÍ SNÍMACÍ KALORIMETR – DSC 6**

Pro zjišťování termických vlastností byl použit přístroj DSC 6 firmy Perkin Elmer. Pomocí tohoto přístroje se měří elektrická energie přídavného zdroje, potřebná k vyrovnání teplotních rozdílů mezi zahříváním vzorkem a referenční látkou, tedy k udržení izotermních podmínek. Pomocí programu Pyres jsou tyto údaje zpracovávány v závislosti na teplotě a

následně vyhodnocovány. Touto metodou lze získat ucelený obraz o termických vlastnostech dané látky – teplotě skelného přechodu, teplotě tání, teplotě tuhnutí, studené krystalizaci.[13]



Obr. 3.3: Princip metody DSC – ukázka a popis přístroje

#### 3.3.1.6. TECHNICKÉ PARAMETRY - DSC

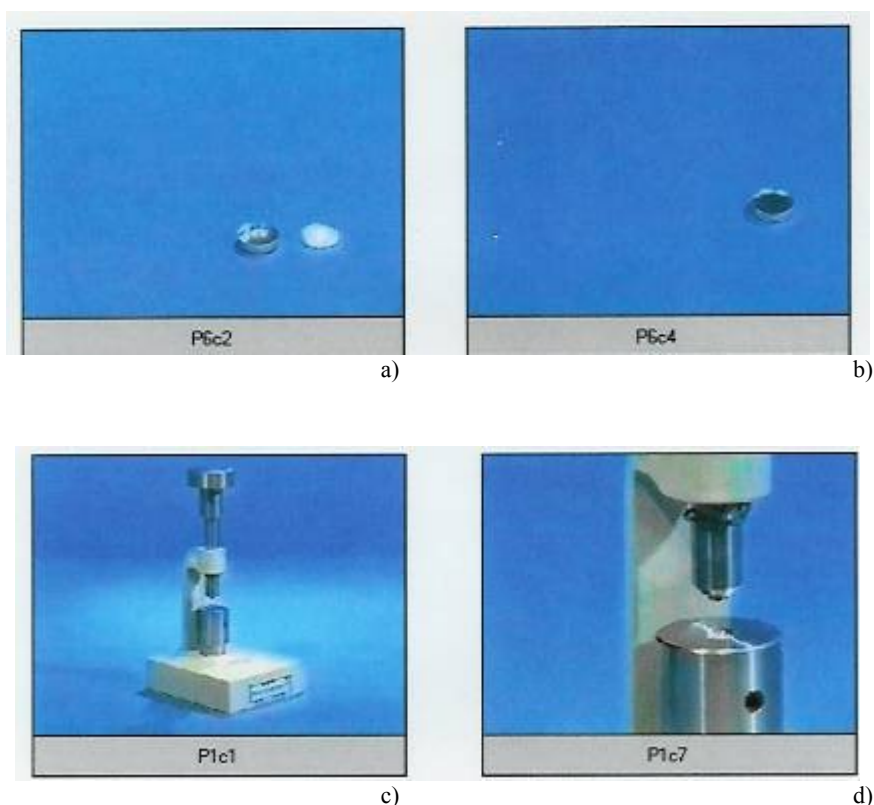
- Teplotní rozsah -120 °C až 450 °C
- Teplotní přesnost 0,1°C
- Rychlost ohřevu 0,5 až 50 K/min
- Chladicí tempo ze 450 °C na 100 °C za 5 min  
Ze 25 °C na -120 °C za 12 min
- Metoda chlazení - integrální chladicí komorou s cirkulací kapaliny nebo pomocí chladícího plynu

- Ovládání - osobním počítačem
- Přídavné zařízení – tlaková láhev s dusíkem

### 3.3.1.7. PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky pro tento experiment byly připraveny dvěma různými způsoby.

V první metodě byl materiál nastříhán na přibližně stejně dlouhé úseky cca 1mm a u druhé metody přípravy byl materiál použit v neporušeném stavu. Následná příprava vzorků byla už stejná a to následujícím způsobem. Materiál se vložil do hliníkové měřicí pánvičky, která byla předem zvážena na laboratorních vahách a zalisován ručním lisem. Poté se pánvička opět zváží a z rozdílu konečné hmotnosti (pánvička + materiál) a počáteční hmotnosti se zjistí hmotnost materiálu, která je potřebná pro zapsání vstupních parametrů do DSC6. Z důvodů udržení tepelného spádu na minimu se hmotnosti měřených vzorků musí pohybovat mezi 3 – 30 mg. Za optimální hmotnost je považována hodnota 10 mg. Při daných měřeních byla snaha se této hodnotě co nejvíce přiblížit.



Obr. 3.4: Příprava vzorků – zalisování kapslí s vlákny  
a) hliníková měřicí pánvička a víčko b) hliníková pánvička uzavřená c) ruční lisovací přístroj d) detail lisovacího stolce

### 3.3.1.8. POSTUP MĚŘENÍ NA DSC

Způsob měření na aparatuře DSC 6 lze rozdělit na dvě samostatné části, přípravu vzorků a vlastní měření. První část – příprava vzorků je popsána v předcházející kapitole. V této kapitole se podrobněji budeme zabývat vlastním postupem měření a stanovení vhodné metodiky měření.

Pro daný materiál byly zpracovány tři různé způsoby měření

První metodika využívá klasický postup měření a to ohřev z počáteční teploty 25 °C na 260 °C s konstantním přírůstkem teploty 5 °C za minutu a následným ohřevem.

Druhá metoda spočívá v stanovení teplotních charakteristik u materiálu, kde doba ohřevu byla prodloužena, a pro třetí a čtvrtou metodiku byl připraven speciální teplotní program, který je založen na rozsáhlejší – více krokovém programu s rychlým chlazením. Dále u těchto metodik bylo rozlišeno zda se jedná o vzorek, kde vlákna byla připravena standardním způsobem – nastříháním na přibližně stejné vlákenné úseky, anebo zda jde o vlákna, která nebyla ovlivněna žádným mechanickým namáháním.

#### **Program číslo 1.**

Isoterma 1 min na 25 °C

Ohřev z 25 °C na 280 °C rychlostí 5 °C/min

Ochlazení z 280 °C na 25 °C rychlostí 5 °C/min

#### **Program číslo 2. – prodloužená doba ohřevu**

Isoterma 1 min na 25 °C

Ohřev z 25 °C na 300 °C rychlostí 5 °C/min

Chlazení z 300 °C na 40 °C rychlostí 5 °C/min

#### **Program číslo 3. a 4. – rychlé ochlazení**

Isoterma 1 min na 25 °C

Ohřev z 25 °C na 275 °C rychlostí 50 °C/min

Isoterma 2 min na 275 °C

Vyjmutí z pece

Ochlazení na chladicí destičce (destička umístěná v mrazícím boxu)

Isoterma 1 min na 25 °C

Ohřev z 25 °C na 85 °C rychlostí 50 °C/min (k odstranění vnitřního pnutí)

Ochlazení z 85 °C na 25 °C rychlostí 5 °C/min

Následný ohřev z 25 °C na 275 °C rychlostí 15 °C/min

Ochlazení z 275 °C na 25 °C rychlostí 10 °C/min

Výsledky měření a vyhodnocení všech metod jsou uvedeny v kapitole č. 4.4 a vybrané grafické záznamy měření jsou v příloze č. 3.

## 4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

V tabulce III jsou uvedeny všechny údaje, které pro zkoumaná vlákna dokládal výrobce v jejich specifikaci.

Tabulka III: Hodnoty pro jednotlivé vlastnosti udané výrobcem vláken

Vlákno - typ	Jemnost vláken [dtex]	Prodloužení [%]	Pevnost [N]	Srážlivost ve vroucí vodě [%]	Srážlivost při 180 °C [%]	Tg [°C]	Tc [°C]	Tm [°C]
Typ A 0% PEN	5,64	88,58	38,1	0,4	2,7	89,9	125,4 6	255,1
Typ B 5% PEN	5,61	70,3	34,9	1,4	4,7		-----	247,7
Typ C 10% PEN	5,67	91,38	29,8	1,2	7,0		125,2	235,9
Typ D 15% PEN	6,33	62,43	25,9	2,2	8,4		124,1	225,43
Typ E 20% PEN	7,10	39,76	22,5	2,2	14,5		125,4 3	214,14

Všechny tyto hodnoty byly znovu změřeny, vyhodnoceny a následně porovnány s hodnotami uvedenými v tabulce.

V neposlední řadě byly tyto údaje zhodnoceny vzhledem k požadavkům zákazníka, respektive hodnotám, které výrobce pneumatik požaduje od svých dodavatelů. Jedná se o limitní hodnoty pro dané charakteristiky – jemnost, pevnost, pružnost a smrštění. Hodnoty požadované výrobcem pneu jsou zpracovány do tabulky XIV.

Pomocí benchmarkingu provedeného u dvou výrobců kordových výztuží byly zjištěny následující informace a na jejich základě je možné usuzovat na optimální nastavení parametrů vyvíjeného produktu. V tabulce číslo XIV lze také porovnat hodnoty parametrů pro jednotlivé materiály, které jsou v nynější době pro kordové výztuže používány.

Jak je patrné, mezi parametry, na které je kladen největší důraz, patří pevnost, tažnost, jemnost vláken a jejich hodnotu smrštění. Při porovnání s těmito údaji lze velmi snadno eliminovat méně vhodné varianty vyvíjeného výrobku.

První selekci je možné provést na základě informace o hodnotách srážení, neboli srážlivosti vláken při teplotě 180 °C, kde zpracovatel kordů požaduje maximální hodnotu srážlivosti pro PET materiály 7,3 %. Obdobné hodnoty jsou požadovány i pro další syntetické

materiály, kde se maximální hodnoty pohybují okolo 7 %. Ještě je nutné upozornit, že tato charakteristika je výrobcem označena jako vlastnost s důležitostí vysokou.

Tabulka IV: Hodnoty srážlivosti vláken v závislosti na materiálovém složení

Typ vlákna	A 0% PEN	B 5% PEN	C 10% PEN	D 15% PEN	E 20% PEN
Srážlivost[%]	2,7	4,7	7,0	8,4	14,5

Z naměřených hodnot srážlivosti pro jednotlivé typy vláken vyplývá, že za vhodné pro další použití je možné považovat vlákna z podílem PEN složky 10% a nižším. Vlákná s vyšším podílem PEN v řetězci vykazují výrazně vyšší hodnoty srážlivosti než je zákazník ochoten akceptovat.

Závislost mezi materiálovým složením vlákna a jeho srážlivostí lze vyjádřit pomocí regresní analýzy. Výsledkem je rovnice regresní funkce, která vyjadřuje závislost srážlivosti na materiálovém složení.

Rovnice regresní funkce pro závislost materiálové složení vlákna a srážlivosti je:

$$Y = 2,00 + 0,546 * X \quad (49)$$

kde Y označuje srážlivost vlákna a X materiálové složení vlákna.

Jelikož je první  $P$  hodnota (hodnota pravděpodobnosti) vyšší než hladina významnosti  $\alpha$  ( $0,175 > 0,05$ ), nezamítáme nulovou hypotézu, která říká, že první koeficient – (2,00) se významně neliší od hodnoty 0, proto tento koeficient nemusíme brát v úvahu. Druhá hodnota pravděpodobnosti  $P$  (pro materiál) je menší než hladina významnosti  $\alpha$  ( $0,01 < 0,05$ ) a tedy hypotézu, která říká, že druhý koeficient je nevýznamný, zamítáme a přijímáme alternativní hypotézu, která říká že koeficient je významný. Je nutné tedy znovu odhadnout regresní koeficient a regresní funkce pak vypadá následovně:

$$Y = 0,679 * X \quad (50)$$

kde Y vyjadřuje srážlivost a X představuje hodnoty materiálového složení vzorku.

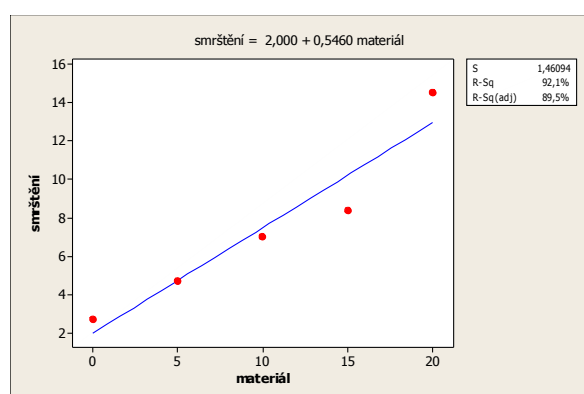
Tabulka V: Výsledky závislosti mezi smršťením a materiálovým složením vlákna

	Konstanta	materiál
Koef.	2,000	0,54600
SE Koef.	1,132	0,09240
T	1,77	5,91
P	0,175	0,010

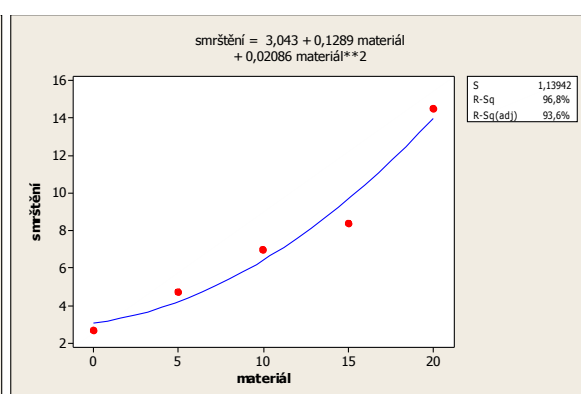
$S = 1,46094$   $R\text{-Sq} = 92,1\%$   $R\text{-Sq}(\text{adj}) = 89,5\%$

Hodnoty  $S$ ,  $R\text{-Sq}$  a  $R\text{-Sq}(\text{adj})$  vypovídají o vhodnosti regresní funkce a platí, že funkce je vhodnější čím je hodnota  $S$  menší a naopak hodnoty  $R\text{-Sq}$  a  $R\text{-Sq}(\text{adj})$  větší.

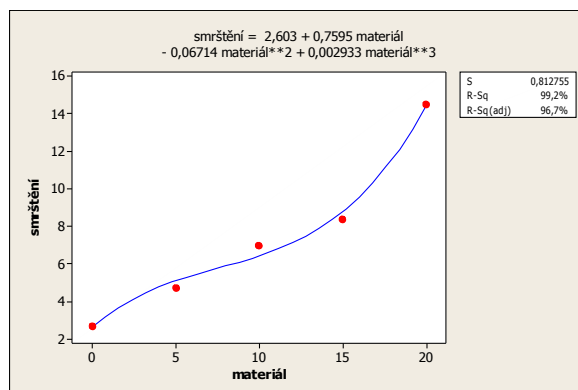
Dále bylo zjišťováno o jakou regresní funkci se jedná, zda jde o přímku, parabolu nebo polynom třetího stupně. Z grafického záznamu a na základě porovnání hodnot  $S$ ,  $R\text{-Sq}$  a  $R\text{-Sq}(\text{adj})$  byla jako nejvhodnější pro daná data stanovena fce polynomu třetího stupně, jehož hodnota  $R\text{-Sq}$  je nejbližší 100% a hodnota  $S$  je nejmenší.



a)



b)



c)

Obr. 4.1: Tvar regresní přímky pro smršťení vlákna na jeho materiálovém složení - model a) lineární, b) kvadratický, c) polynom třetího stupně



Zvýšené hodnoty srážlivosti u vláken s vyšším podílem PEN složky je možné vysvětlit odlišnou morfologií vlákna. Příčinu tohoto jevu je možné hledat ve vyšším podílu amorfni fáze ve vlákne, kdy tento amorfni podíl roste se vzrůstajícím množstvím naftalenu. Vzhledem k větší nepohyblivosti a robustnosti PEN segmentů dochází k vytvoření méně krystalické struktury a při zvýšení teploty dochází k pohybu segmentů PEN složky – sklouznutí, vrstvení apod. a vznikají tzv. volná místa, kde při teplotní zátěži dochází k jejich sražení.

Při ověřovacích měřeních charakteristiky srážlivosti lze konstatovat, že byly dosaženy stejné hodnoty jaké uvádí ve své specifikaci výrobce vláken. U těchto hodnot bylo ještě dodatečně prověřeno zda se zde významně neodráží vliv jemnosti vlákna a na základě tohoto experimentu bylo zjištěno, že vliv jemnosti na srážlivost vláken nemá vliv.

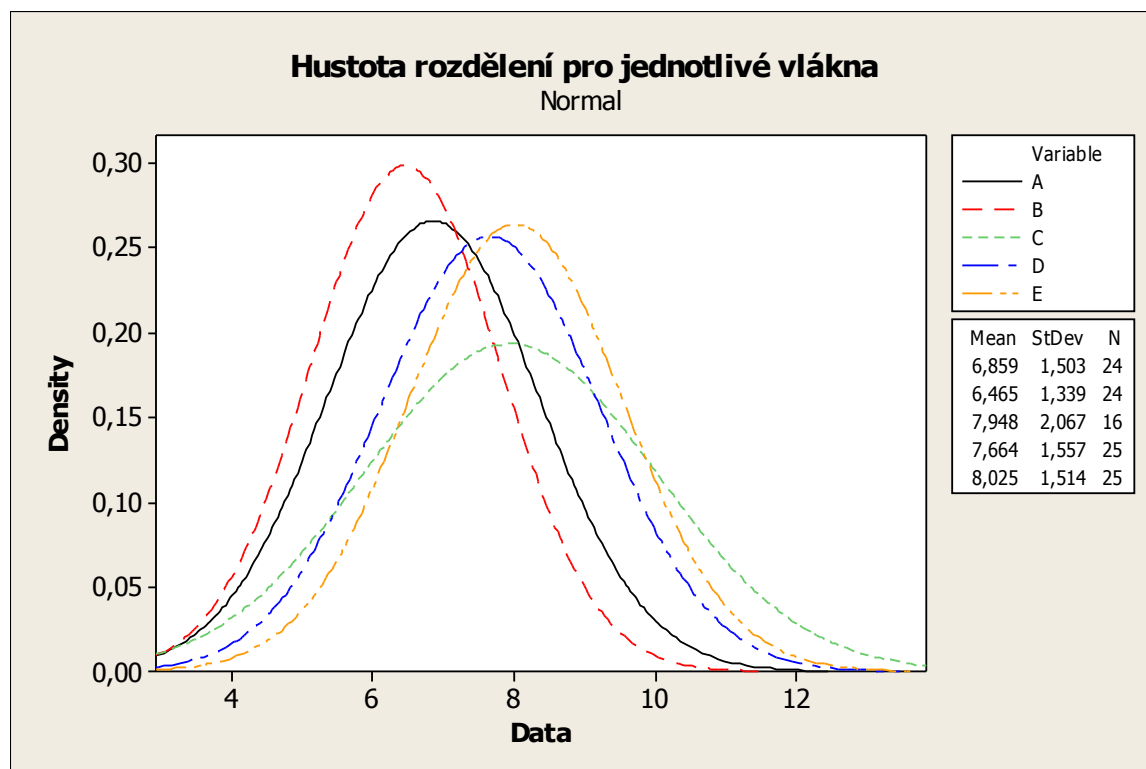
#### 4.1. VÝSLEDKY MĚŘENÍ NA APARATUŘE VIBRODYN/VIBROSKOP 400

Mezi charakteristiky požadované zákazníkem byla zahrnuta i jemnost vláken, ale pouze jako orientační údaj. Zákazník této hodnotě nepřikládá příliš velký důraz a spíše je důležitá ze zpracovatelského hlediska pro výrobce kordových výztuží a více než její hodnota

Vzorek	Jemnost [dtex]	Pevnost v tahu [cN/tex]	Prodloužení [%]
A	6,86	26,7	90,97
B	6,46	24,6	87,06
C	7,95	30,2	68,04
D	7,66	28,6	96,18
E	8,02	24,2	43,04

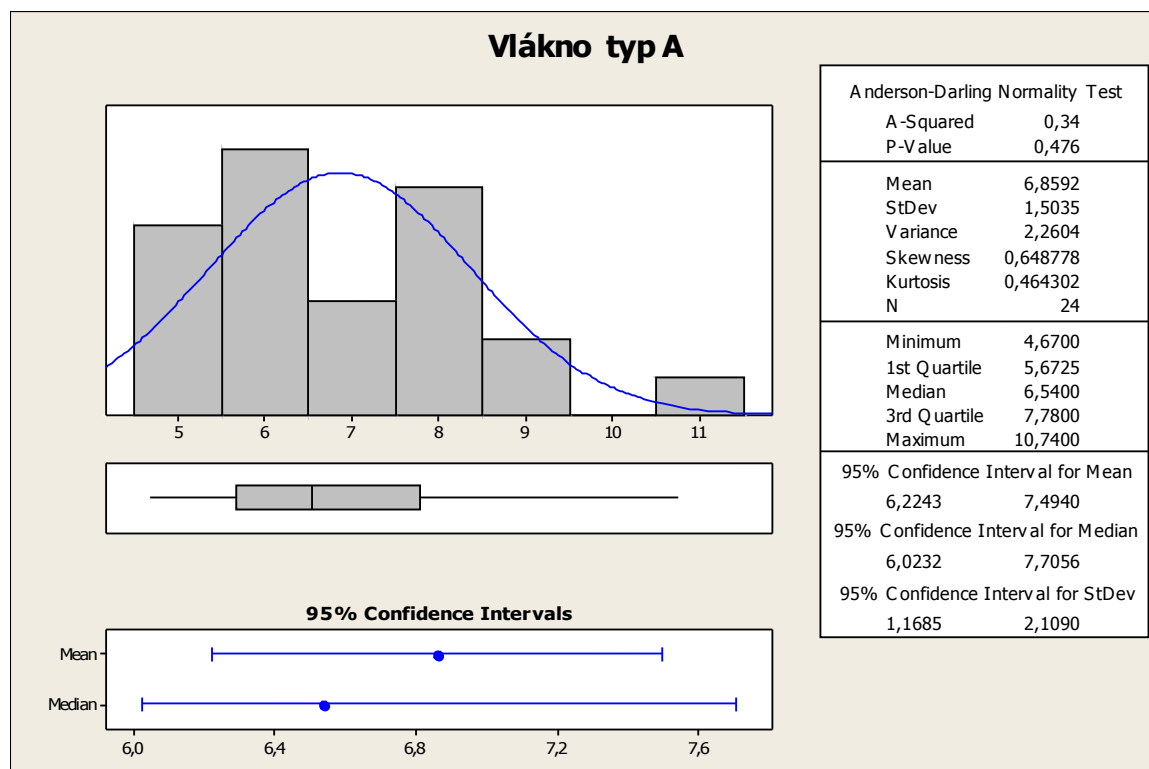
je pro oba následné zpracovatele důležitý údaj o její variabilitě. Tento parametr byl prověřen pomocí koeficientů spolehlivosti a to jak pro proces, tak pro způsob měření.

Tabulka VI: Výsledné střední hodnoty naměřené na aparatuře Vibrodyn a Vibroskop pro jemnost, pevnost a tažnost vláken

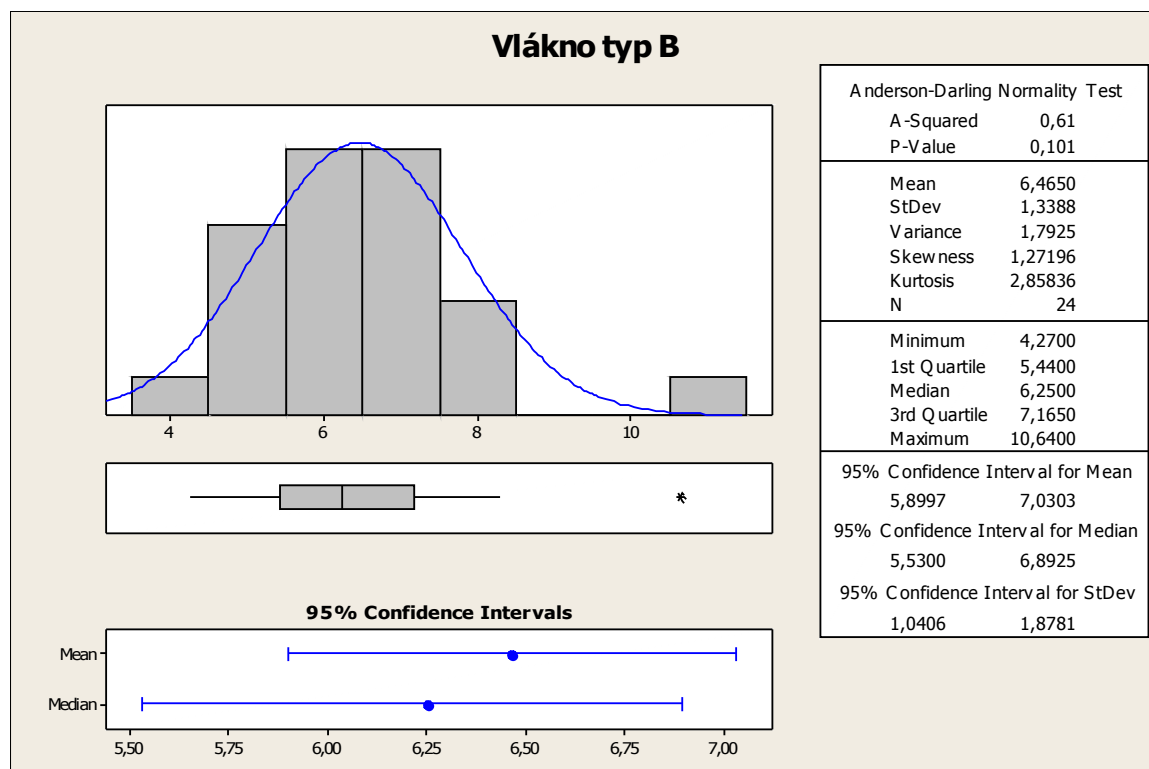


Obr. 4.2: Hustota normálního rozdělení jemností vláken pro jednotlivé typy vláken

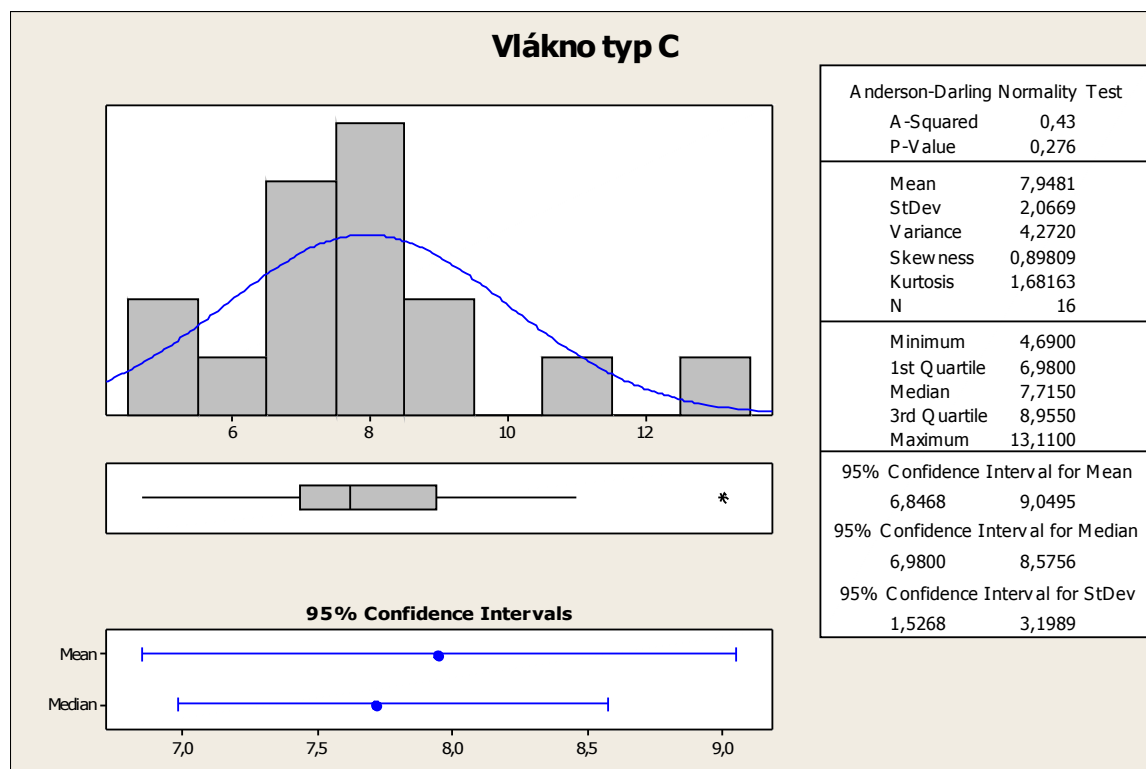
Hodnoty jemnosti byly statisticky zpracovány a byla ověřena jejich normalita. Pro jednotlivé typy vláken byla data zpracována a vyhodnocena samostatně. U všech naměřených hodnot a pro všechny typy vláken byla potvrzena normalita dat, kromě vláken typu E. Pro řadu statistických metod je nutné, aby byla splněna podmínka normality, a proto byla z měření vyloučena vybočující hodnota, která nenormalitu u vlákny typu E způsobovala – jemnost vlákna 12,14dtex.



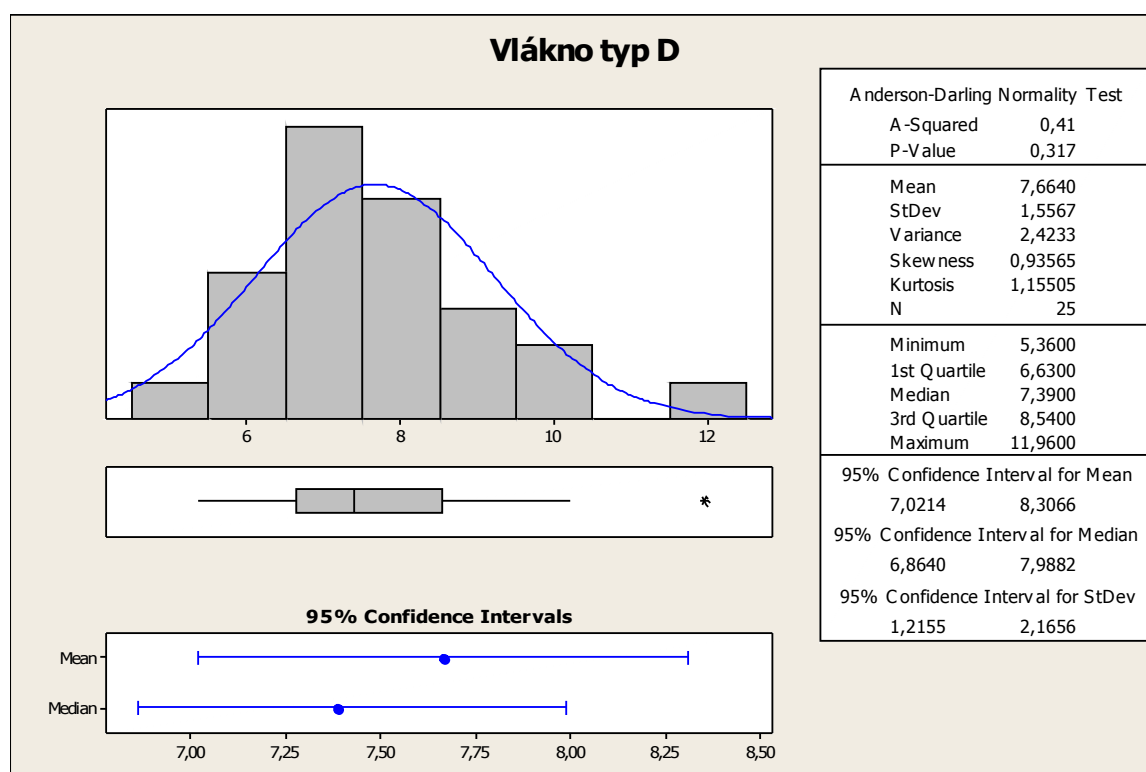
Obr. 4.3: Grafický záznam pro test normality – vlákna typu A



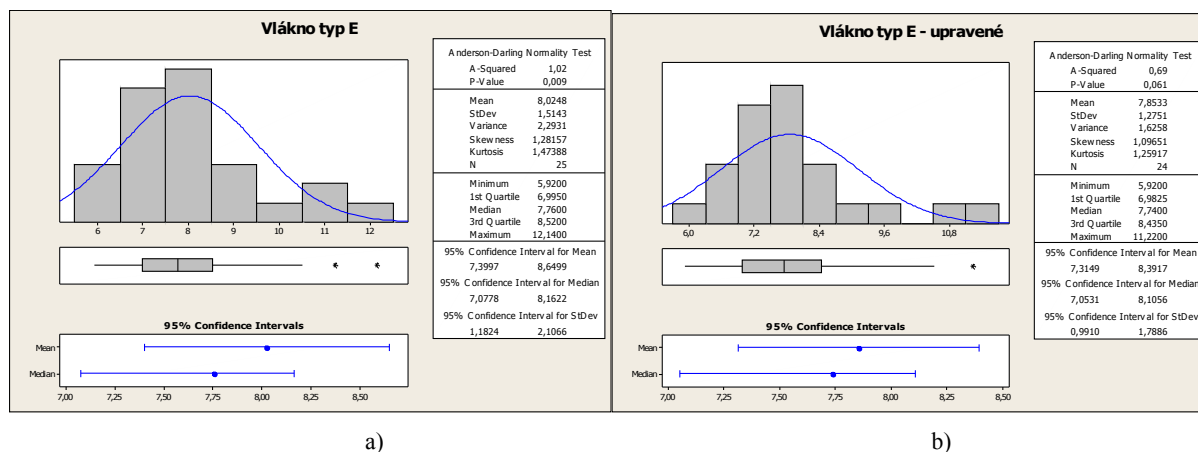
Obr. 4.4: Grafický záznam pro test normality – vlákna typu B



Obr. 4.5: Grafický záznam pro test normality – vlákna typu C



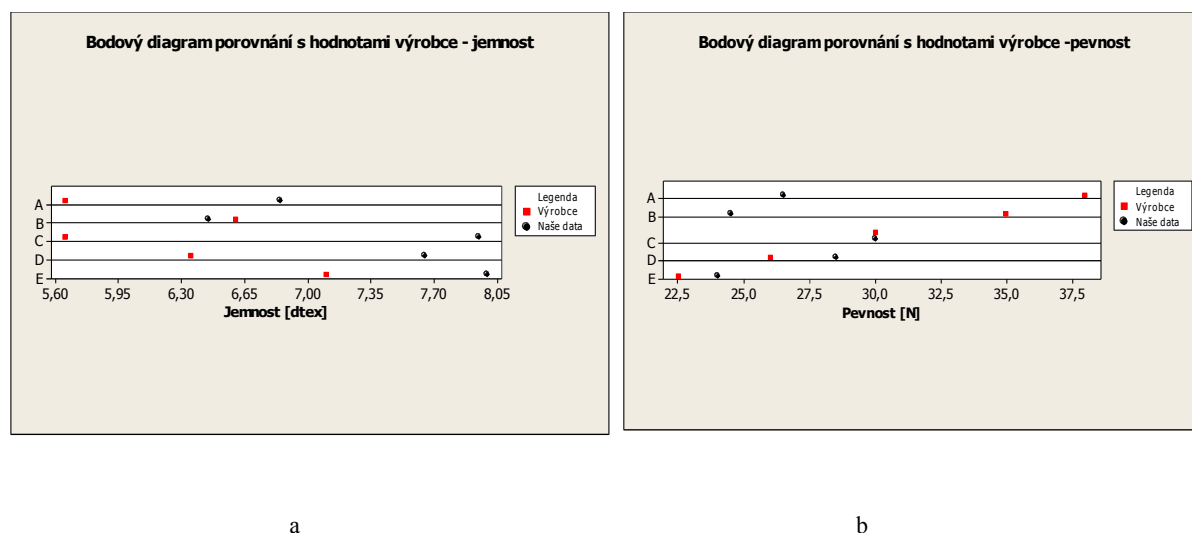
Obr. 4.6: Grafický záznam pro test normality – vlákna typu D

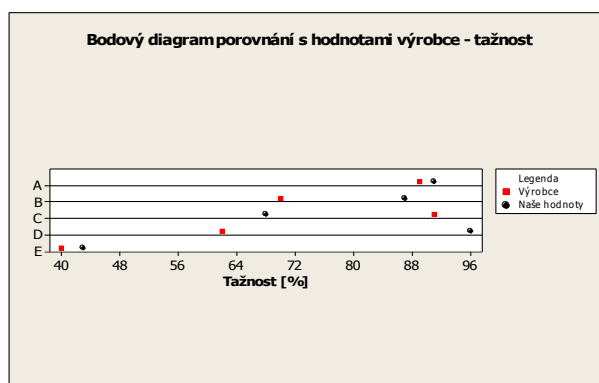


Obr. 4.7: Grafický záznam pro test normality – a) vlákna typu E s vybočujícími hodnotami, b) vlákna typu E bez vybočující hodnoty

Z naměřených hodnot, které jsou uvedeny v tabulce číslo VI. je patrné, že v porovnání s hodnotami, které uvádí výrobce (tabulka II), je jistý nesoulad a hodnoty jemnosti vláken jsou ve všech případech vyšší. Tato nesrovnalost je patrná na obrázku 4.8, kde je graficky znázorněn rozdíl mezi námi naměřenými hodnotami a hodnotami, které udává výrobce. Toto porovnání bylo provedeno jak pro hodnoty jemnosti tak i hodnoty pevnosti a tažnosti.

Z jednotlivých měření jemností je možné usuzovat, že vliv podílu PEN v polymeru nemá na jemnost vláken žádný vliv a vysoká variabilita jemnosti je pravděpodobně způsobena nestabilním procesem výroby.



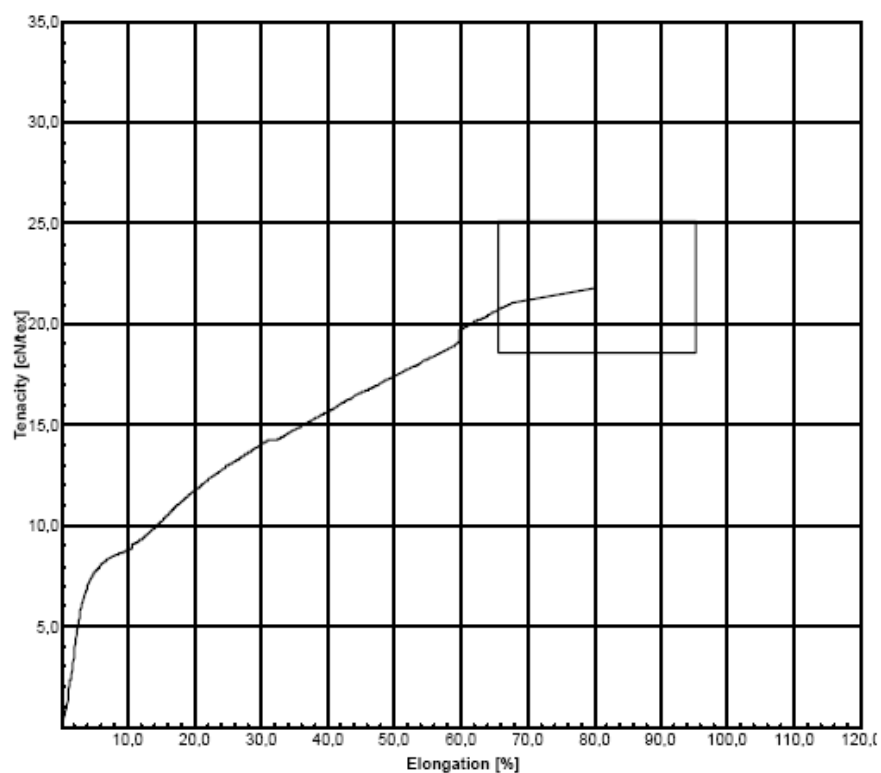


Obr. 4.8: Porovnání naměřených a dokladovaných hodnot a) pro jemnost b) pro tažnost c) pro pevnost

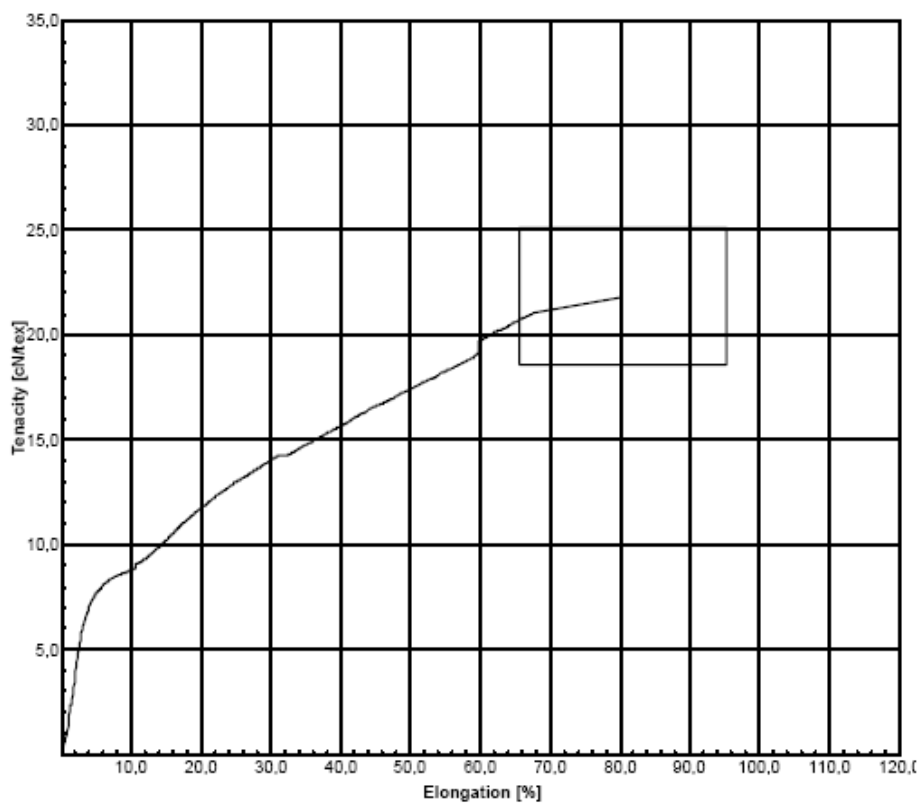
V případě pevnosti vláken výrobce uvádí hodnoty s klesající tendencí v závislosti na míře množství naftalenu. Tento trend se i při opakovaných měřeních nepotvrdil, ale naopak z měření získaných během experimentu vyplývá, že vliv PEN složky na celkovou pevnost vlákna má zanedbatelný vliv. Pouze je možné konstatovat, že tvar a charakter tahové křivky se vzrůstajícím podílem PEN složky ve vlákně mění a tahová křivka má spíše charakter a chování nízkouhlíkových ocelí nebo hliníkových slitin.

Hodnoty prodloužení neboli tažnosti vlákna s vyšším podílem naftalenu v řetězci lineárně klesají a je otázkou, zda tento trend by pokračoval i při vyšších podílech než je 20 % podíl PEN složky ve vlákně. Jinými slovy se dá říct, že s rostoucím obsahem naftalenových jader v řetězci klesá míra protažení vlákna a mění se i charakter tahové křivky deformace vlákna. Tato skutečnost je především patrná na grafickém záznamu měření (obrázek číslo 4.12), kde u vláken s vyšším podílem PEN složky v řetězci se vytváří výrazná mez kluzu, která není pro běžné textilní polymery obvyklá a jak již bylo řečeno svým charakterem připomíná spíše chování kovových vláken. Tahová křivka má výrazně strmější charakter a na základě těchto zjištění je možné usuzovat, že při nižších deformacích si vlákna zachovávají vyšší pevnosti než je tomu u jiných polymerních vláken.

Mean T / E Line

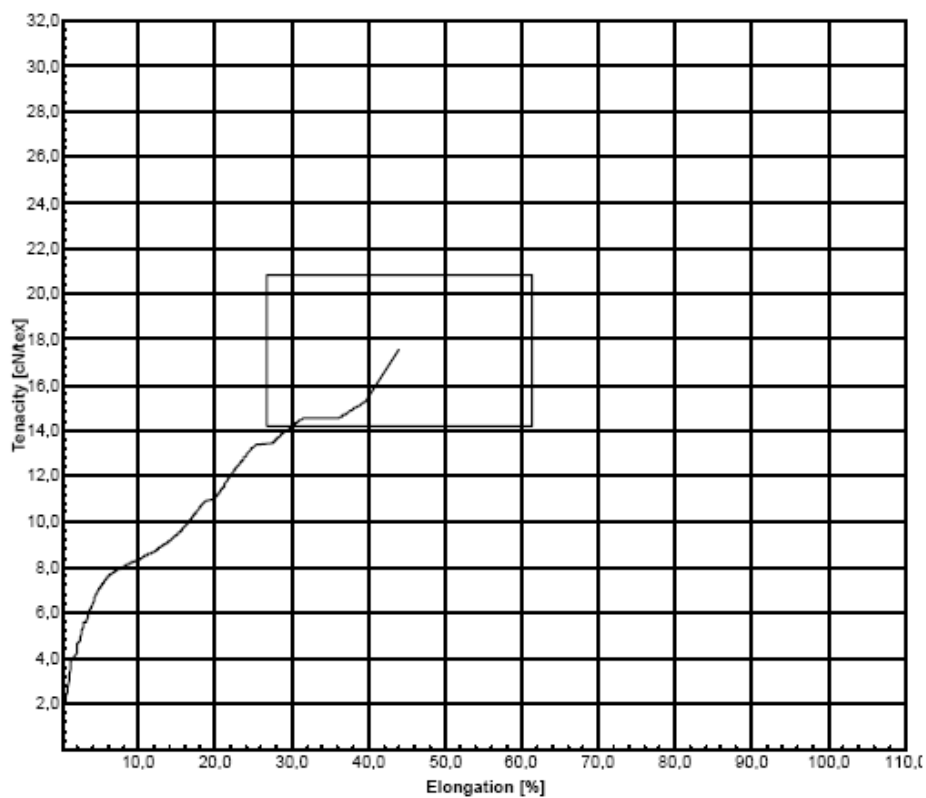


Obr. 4.9: Grafický záznam měření na aparatuře Vibrodyn, Vibroskop –tahové křivky vlákna typu A  
Mean T / E Line

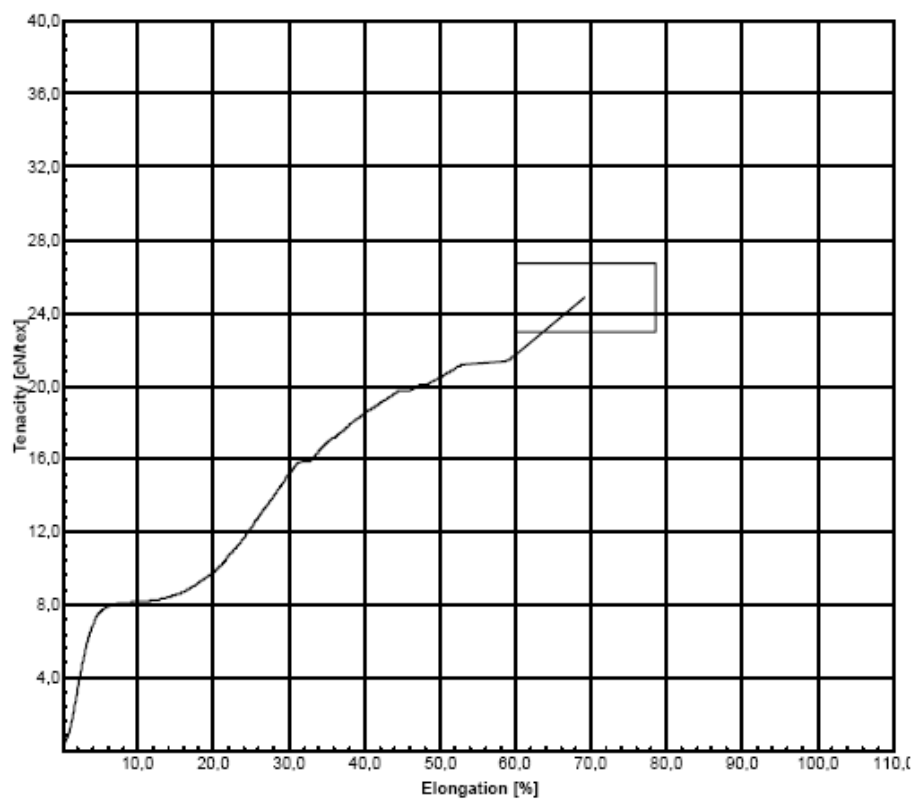


Obr. 4.10: Grafický záznam měření na aparatuře Vibrodyn, Vibroskop –průměrná tahová křivky vlákna typu B

Mean T / E Line



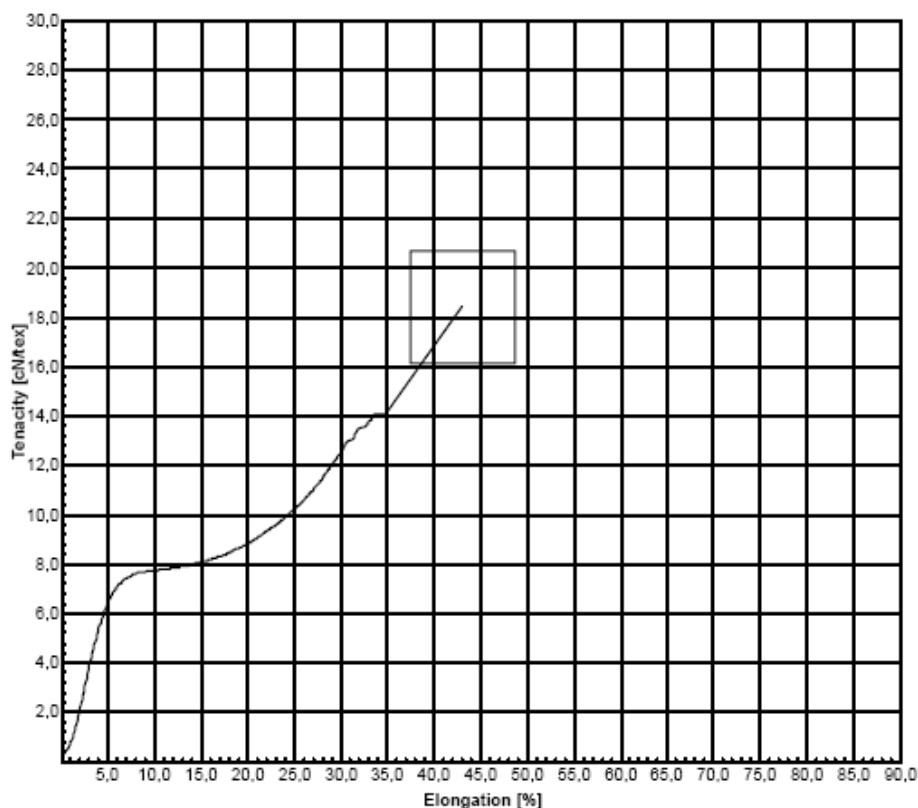
Obr. 4.11: Grafický záznam měření na aparatuře Vibrodyn, Vibroskop –průměrná tahová křivka vlákna typu C  
Mean T / E Line



Obr. 4.12: Grafický záznam měření na aparatuře Vibrodyn, Vibroskop –tahové křivky vlákna typu D



Mean T / E Line



Obr. 4.13: Grafický záznam měření na aparatuře Vibrodyn, Vibroskop –průměrná tahová křivka vlákna typu E

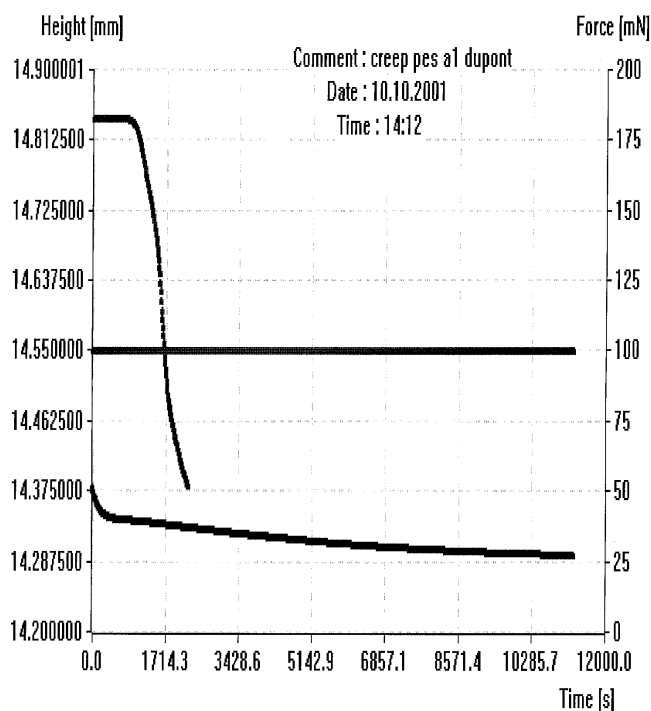
Z podrobnějšího studia jednotlivých křivek lze pozorovat jejich změny se vzrůstajícím podílem naftalenu. U křivek charakterizujících vlákenný typ C dosahují křivky maximální strmosti, u typu D dochází k mírnému poklesu a u vláken s nejvyšším podílem, tedy vláken typu E, dochází ke změně charakteru křivky, kde se vzrůstající mírou deformace v oblasti meze kluzu se pevnost vlákna nemění. Tvar křivky potom v určitém úseku připomíná svým charakterem chování amorfního polymeru v oblasti tzv. kaučukovitého plató. Avšak vlákno, nejen že dosahuje nižších pevností, ale z křivek je patrné, že chování vlákna je ze všech testovaných typů nejméně stabilní a u 40 % zkoušených vláken došlo k přetržení, aniž by dosáhlo 40 % protažení. Vlákná se tak jeví jako křehčí a méně odolná.

Na základě dosažených hodnot je možné konstatovat, že jako optimální se jeví vlákna typu C.

Z hlediska dalšího výzkumu by bylo zajímavé, jak by se při obdobném mechanickém namáhání chovala vlákna s větším podílem PEN složky v řetězci než 20%.

## 4.2. VÝSLEDKY MĚŘENÍ TMA

Data získaná z měření na přístroji TMA jsou uvedena v tabulce ... Hodnoty teploty zesklnění  $T_g$  byly odečteny z grafického záznamu pomocí softwaru, který je součástí přístroje TMA.



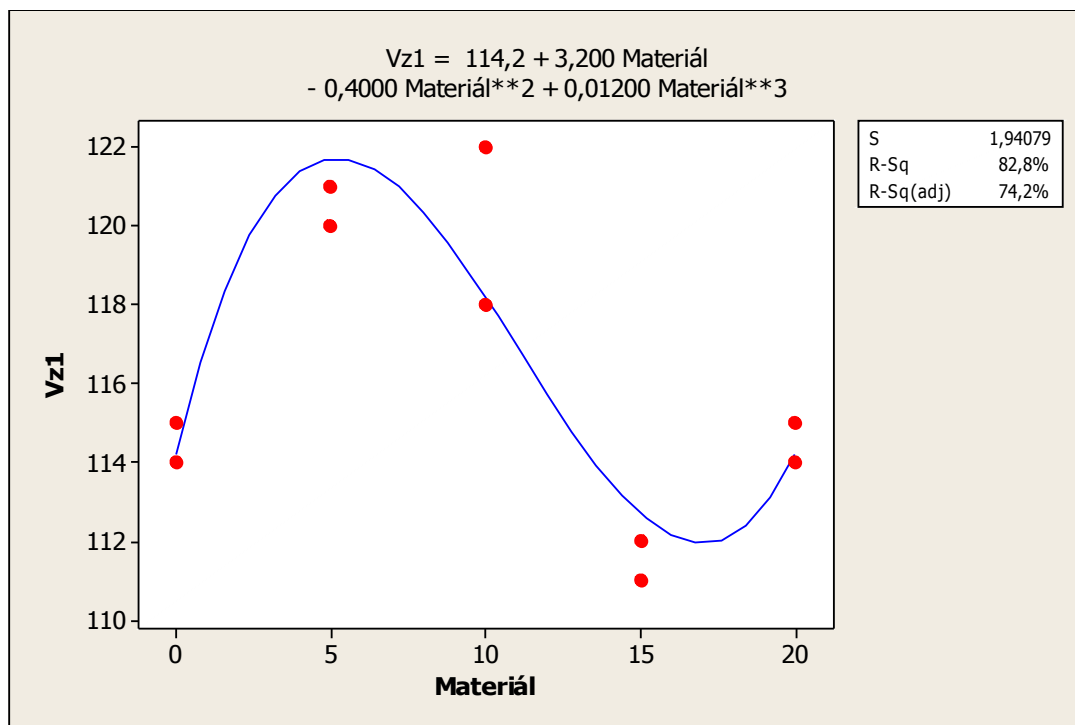
Obr. 4.14: Grafický záznam měření na aparatuře TMA

Na základě těchto hodnot byl proveden test, který nám identifikoval, zda je zde nějaká závislost mezi proměnnými jako je materiálové složení – množství naftalenu v řetězci a hodnoty bodu zesklnění odečteného z křivky TMA. K ověření správnosti dat byla měření zopakována, variabilitu naměřených výsledků mezi testem číslo 1 a číslo 2 lze považovat za minimální až nulovou.

Tabulka VII: Hodnoty  $T_g$  získané na přístroji TMA

Vzorek	$T_g$ [°C] měření 1	$T_g$ [°C] měření 2
A	115	114
B	120	121
C	118	122
D	112	111
E	114	115

Z naměřených dat je patrné, že se pravděpodobně jedná o závislost ve tvaru polynomu třetího stupně, kdy nejprve hodnoty Tg při zvyšujícím se podílu PEN v řetězci rostou a od množství 10 % a více dochází k jejich prudkému poklesu.



Obr. 4.15: Grafický záznam výsledků závislosti pro regresní funkci – polynom třetího stupně

Regresní rovnice závislosti:

$$Y = 114,2 + 3,200 X - 0,4000 X^2 + 0,01200 X^3 \quad (51)$$

Kde Y je označena závisle proměnná (naměřená hodnotá Tg) a X je označení pro nezávisle proměnnou materiálové složení (resp. podíl PEN složky ve vlákne). Tento test byl proveden i pro ověření zda se nejedná o závislost, kdy regresní funkce je přímka, parabola anebo polynom. Na základě hodnot S a R-Sq je patrné, že dobře danou funkci vystihuje polynom třetího stupně.

$$S = 1,94079 \quad R-Sq = 82,8\% \quad R-Sq(adj) = 74,2\%$$

Analýza jednotlivých variant závislostí – jejich porovnání

Typ funkce		DF	SS	F	P
Lineární	1	16,2	1,12	0,320	
Kvadratická	1	28,0	2,24	0,178	
Polynom	1	64,8	17,20	0,006	

Bylo by velice vhodné toto měření zopakovat respektive provést na větším množství vzorků s různými hodnotami podílu PEN v řetězci, a ověřit tak zda tvar sinusoidy, který křivka závislosti připomíná, by byl potvrzen i dalšími hodnotami.

#### 4.3. VÝSLEDKY Z MĚŘENÍ NA PŘÍSTROJI DMA

Pomocí programu DMA Grapher byly vyhodnoceny grafické záznamy měření závislostí mezi ztrátovým činitelem Tan Delta a modulem pružnosti  $E$  a mezi reálnou složkou modulu pružnosti  $E'$  a jeho imaginární složkou  $E''$  v závislosti na teplotě.

Z grafů, kde se modul pružnosti vypočítává odděleně pro kladné a záporné půlvlny a ztrátový činitel pro náběžné a sestupné hrany signálu, nebylo možné získat pro vyhodnocení dostatečné podklady. Pouze u vzorku A, který ve svém řetězci neobsahuje přídavek naftalenu, bylo možné získat na křivce imaginárního modulu pružnosti respektive jeho složky hodnotu, která odpovídala teplotě zesklnění  $T_g$ . Hodnoty  $T_g$  u tohoto vzorku A se pohybovaly v rozmezí 74 – 80 °C.

Pro další pokračování měření, které by bylo schopné podat nějakou informaci o zkoumaných vláknech by bylo třeba zkoušená vlákna předem vydloužit (dloužení za studena). Jako nejoptimálnější dloužící poměr vzhledem k dalšímu měření vláken se jevila hodnota 50 % jejich původní délky. Tato informace byla podložena získanými informacemi z předchozích měření na aparatuře Vibrodyn, kdy ještě ve vláknech nedochází k trvalým plastickým deformacím.

U vláken typu A byl z experimentálních důvodů vyzkoušen vyšší dloužící poměr a dosažené hodnoty porovnány. Výsledky pokusu jsou uvedeny v tabulce VIII. Z naměřených hodnot není patrné žádné provázání nebo závislost mezi vyšším dloužícím poměrem a získanou hodnotou  $T_g$ .

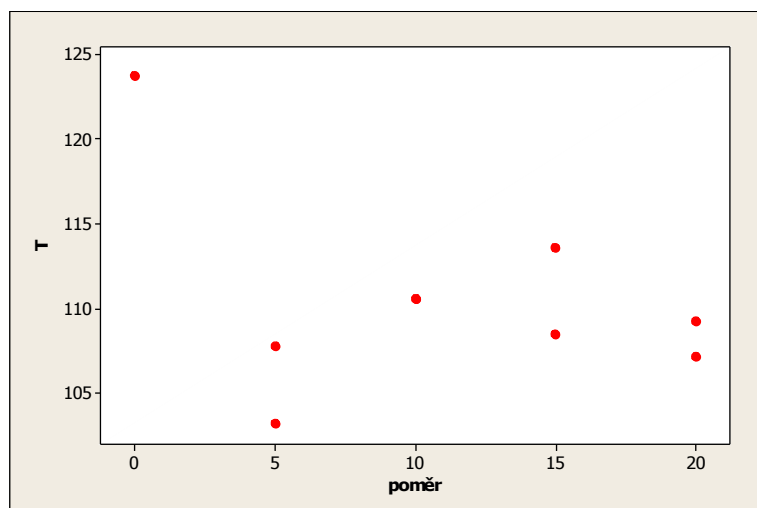
Tabulka VIII: DMA – hodnoty s rozdílnou mírou protažení u typu A

Vzorek	Prodloužení [%]	$T_g$ [°C]
A1	50	112,70
A2	60	96,60
A3	65	104,30

Pro další měření byla využita křivka teplotní závislosti ztrátového činitele, kde byla odečtena maximální hodnota. Ztrátový činitel nám udává při jaké teplotě dochází k nejvyššímu zpoždění plastické složky deformace za složkou elastickou. Získané hodnoty jsou zaznamenány v tabulce IX.

Tabulka IX: Hodnoty naměřené pomocí aparatury DMA na vzorcích vydložených na 50%

Vzorek	T [°C]	Tan Delta
A1	123,80	0,304
B1	103,20	0,320
B2	107,80	0,295
C1	110,60	0,273
C2	110,60	0,274
D1	108,50	0,298
D2	113,60	0,177
E1	107,20	0,345
E2	109,30	0,276



Obr. 4.16: Graf rozložení pro jednotlivé typy vláken. Na ose x je materiálové složení vlákna, osa y udává teplotu zpoždění plastické složky

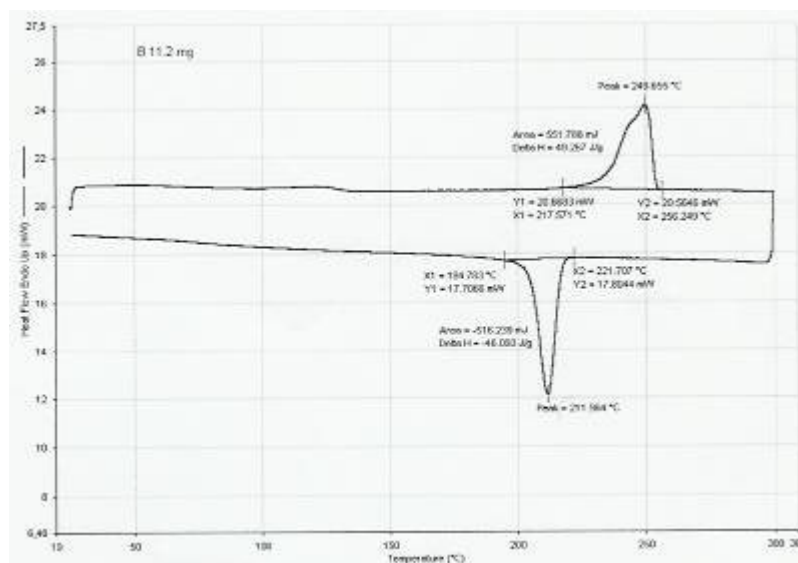
Ze získaných hodnot této části pokusu lze usuzovat, že ze vzrůstajícím podílem PEN v řetězci dochází ke zpoždění plastické složky za složkou elastickou již při nižších teplotách než u typů vláken bez podílu PEN.

Kolísání hodnot u jednotlivých typů vláken lze přičítat odlišné době relaxace mezi prvotním vydložením vlákna a jeho vlastním měřením, anebo se zde i nabízí jako možná příčina ne zcela stejný dloužící poměr, respektive jeho mírná variabilita (+/-5 %), kterou lze přičíst způsobu, jakým se dloužení vláken provádělo a malému množství dostupných dat.

#### 4.4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ NA DSC

Při měření na aparatuře DSC byly použity čtyři různé metodiky měření a dva odlišné způsoby přípravy vzorků, jak již bylo popsáno v kapitole číslo 3.

V první části se budeme zabývat vyhodnocením vzorků měřených postupem č.1 a vlákným materiálem připraveným standardním způsobem, tedy nastříháním na cca 1 mm úseky. Odlišné metodiky pro přípravu vzorků byly aplikovány u metod tři a čtyři.



Obr. 4.17: Grafický záznam měření na aparatuře DSC

Na obrázku číslo 4.17 je ukázka grafického záznamu získaného z měření na aparatuře DSC, kde pro vyhodnocení křivek je využíván program Pyres. U první metody byly vyhodnocovány následující termické charakteristiky. Inflexní bod v oblasti, kde docházelo na křivce ke změně tvaru křivky (v tabulce je tento bod označen jako teplota rekrystalizace  $T_s$ ), teplota tání  $T_m$ , respektive nejvyšší bod intervalu, ve kterém dochází k tání polymeru, měrnou tepelnou kapacitu  $\Delta C_p$  - její rozdíl a rozdíl entalpii  $\Delta H$ , který charakterizuje energii spotřebovanou systémem na změnu stavu látky. A pouze orientačně byly na křivkách odečteny hodnoty pro teplotu krystalizace polymeru při fázi chlazení.

Tabulky X: Výsledky měření DSC metodika 1

Vzorek	Ts [°C]	$\Delta C_p$	Tm	$\Delta H$	Txc
A1	136,894	0,144	254,682	51,359	190
A2	138,161	0,202	254,036	47,438	210
A3	137,570	0,185	255,819	54,256	203
B1	128,738	0,320	248,753	43,082	185
B2	128,989	0,331	247,501	64,255	198
B3	128,065	0,162	248,321	61,037	190
C1	129,613	0,317	237,375	47,899	170
C2	129,810	0,297	237,520	49,459	173
C3	127,157	0,289	238,692	49,165	168
D1	127,071	0,288	228,193	32,859	160
D2	129,698	0,314	226,545	40,398	---
D3	126,886	0,271	228,024	35,815	---
E1	129,570	0,357	215,206	41,891	---
E2	127,086	0,270	216,093	36,479	---
E3	129,490	0,341	214,875	43,391	---

Ze získaných hodnot je patrné, že teploty tání, tedy vrcholy intervalů se vzrůstajícím podílem PEN v řetězci klesají a stejně tak spotřebované množství energie na přechod polymeru do jiné fáze. Dále lze z naměřených hodnot Ts usuzovat, že polymer po roztavení není schopen při vyšších podílech PEN a za daných podmínek experimentu rekrytalizovat do takové míry aby se na křivce DSC tato fáze projevila. Při vyšším podílu PEN v řetězci není na křivce tento přechod patrný a pokud ano, tak pouze jako mírná vlna.

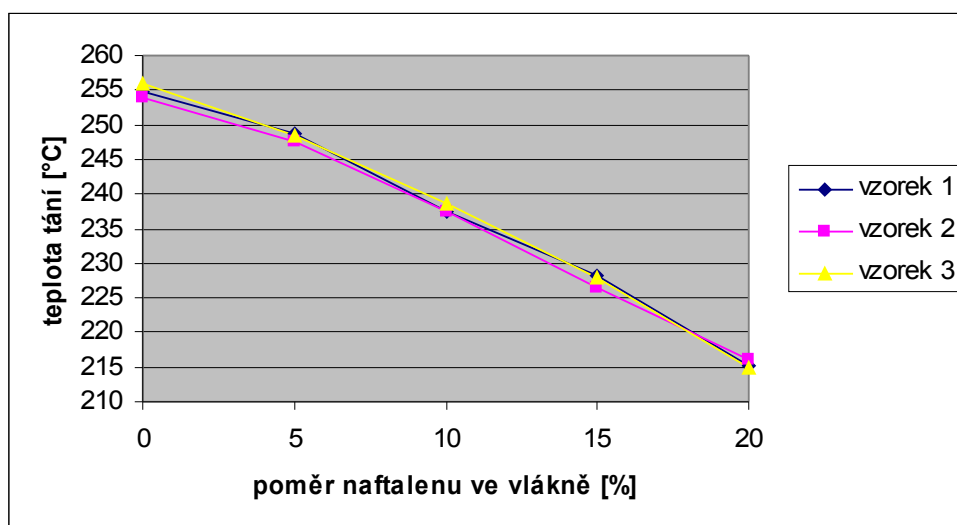
Při daném metodice měření nebylo na křivkách možné detekovat teplotu zesklenní, pravděpodobně vlivem nevhodně zvoleného teplotního programu, kdy materiál na vnější podnět nereagoval podle očekávání.

Hodnoty naměřené a označené jako teplota rekrytalizace odpovídají změnám na křivce – exotermní vlně v oblasti mezi předpokládanou Tg a Tm. Lze předpokládat, že zde v této oblasti dochází k určitým změnám v polymeru, ale charakter změny je málo viditelný. Z teoretických poznatků je známo, že k těmto změnám dochází u méně krystalických látek a málo orientovaných vzorků vláken. Poloha této změny je závislá na předchozí tepelné historii vzorku, tedy na teplotě izotermního ohřevu. S rostoucí dobou izotermního ohřevu teplota Ts stoupá, ale pouze s logaritmem času a vždy je vyšší pro lépe orientovaný vzorek než pro

vzorek neorientovaný za jinak stejných podmínek. Často je také označován tento jev jako efektivní teplota fixace vlákna.

Na základě uvedených informací je možné usuzovat, že u vzorku A je lepší míra orientace ve vlákně než je tomu u ostatních vzorků, kde teplota  $T_s$  byla řádově o deset stupňů nižší a i na křivce je možné sledovat mírný pík, který je charakterističtější pro vyšší teploty.

Na obrázku č. 4.18 je graficky znázorněna závislost hodnot teploty tání  $T_m$  na velikosti podílu PEN v řetězci tereftalátu.



Obr. 4.18: Metodika č.1 – závislost teploty tání na podílu PEN v řetězci PET

U metodiky č.2, kde teplotní program ohřevu byl nastaven až do 300 °C, a tedy materiál měl více času na roztavení a uspořádání a následnou rekrystalizaci, byly dosaženy obdobné výsledky jako u metodiky č.1. Rozdíl je pouze na křivce chlazení, kde je u všech vláken, pouze s výjimkou vlákna typu E, patrný interval, ve kterém dochází k následné rekrystalizaci vlákna. Tato situace se v podstatě opakuje u všech následujících měření na aparatuře DSC.

Obdobně jako u předcházejících měření i zde se projevila jistá závislost mezi množstvím naftalenu a teplotami tání ( $T_m$ ) a krystalizace ( $T_c$ ). Potvrdilo se, že se vzrůstajícím podílem PEN složky dochází k posunu teplot tání k nižším hodnotám než u vláken s nulovým obsahem. obdobný trend se projevil také u hodnot teploty krystalizace.

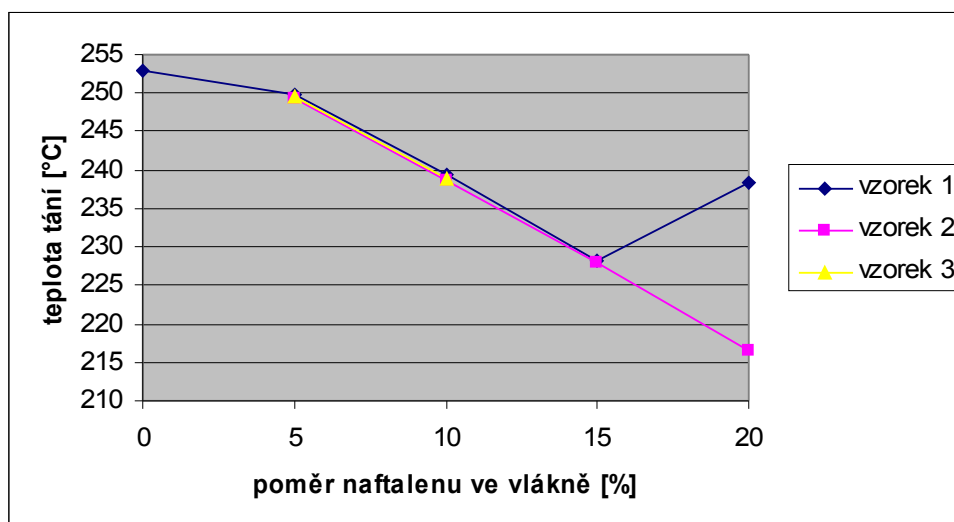


Tabulka XI : Metoda č.2 – DSC, záznam naměřených hodnot

Vzorek A	T <sub>m</sub> [°C]	Interval T <sub>m1</sub> ;T <sub>m2</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Interval T <sub>c1</sub> ;T <sub>c2</sub> [°C]
A1	252,840	197,2 - 263,9	219,019	229,5 – 175,6
B1	249,915	220,9 – 259,6	196,747	212,7 – 157,4
B2	249,257	200,2 – 258,5	189,981	208,2 – 157,3
B3	249,655	217,5 – 256,2	211,964	221,7 – 194,7
C1	239,345	178,3 – 249,3	175,975	197,8 – 131,4
C2	238,588	198,6 – 248,0	187,492	203,9 – 154,0
C3	238,911	196,1 – 248,4	190,000	204,7 – 169,1
D1	228,177	193,0 – 237,0	164,310	187,4 – 137,9
D2	228,078	187,4 – 137,9	171,996	190,2 – 140,1
E1*	238,339*	203,1 – 249,3	191,077*	204,5 – 168,0
E2	216,424	169,6 – 234,7	-----	-----

Pro větší názornost i zde byly naměřené hodnoty vloženy do grafu znázorňujícího závislosti mezi hodnotami T<sub>m</sub> a podílem PEN složky ve vláknech. Pouze v jednom případě dochází k odchylce v trendu a to u vzorku E, kde hodnota T<sub>m</sub> je obdobná jako u vzorků C. Stejná situace je u hodnoty pro teplotu krystalizace a i tvar křivky (viz. příloha č. 4) má charakter podobný jako pro vzorky typu C.

(Jako vysvětlení je zde možné uvést případnou záměnu vzorků při experimentu, protože obdobná situace se při jiných měřeních již neopakovala. Z tohoto důvodu je toto celé měření označeno hvězdičkou a nebude na ně v dalším hodnocení brán zvláštní ohled.)



Obr. 4.19: Grafické znázornění naměřených hodnot metodou č.2 Osa x – zastoupení naftalenu ve vláknech, osa y teplota tání T<sub>m</sub>

Metody č. 3 a 4 jsou co se týká pracovního postupu měření, zcela stejné, pouze s rozdílem odlišné přípravy zkoumaných vláken, stříhané a nestříhané. Metoda č.3 byla zkoumána vlákna nestříhaná a metoda č.4 se zabývá vlákny stříhanými standardním způsobem na délku cca 1 mm. Cílem těchto odlišných postupů pro přípravu vzorků bylo potvrdit, nebo respektive vyloučit vliv mechanického poškození vlákna na jeho termické vlastnosti. Z výsledných měření a při porovnání jednotlivých grafických záznamů nelze jakýkoliv vliv rozdílné přípravy na další chování materiálu potvrdit. Případný vliv byl zpracován pomocí metodiky Six Sigma a výsledky zkoumání jsou shrnuty kapitole č.5.

Metody 3 a 4 se od předchozích dvou metod liší nejvíce nastavením pracovního programu měření s tzv. velmi rychlým ohřevem a následným rychlým ochlazením v prvním kroku. Pomocí této metodiky bylo možné získat lepší neboli viditelnější informaci i o teplotách skelného přechodu  $T_g$  jednotlivých vzorků. Materiál, který byl zahřán vysokou rychlostí do předpokládané oblasti teploty zesklenní, byl velmi rychle následně ochlazen, pak v této fázi již nedošlo k tak vysoké krystalizaci a materiál byl větší mírou amorfní.

Tabulka XII: Metoda č.3 DSC naměřené hodnoty – vlákna nestříhaná

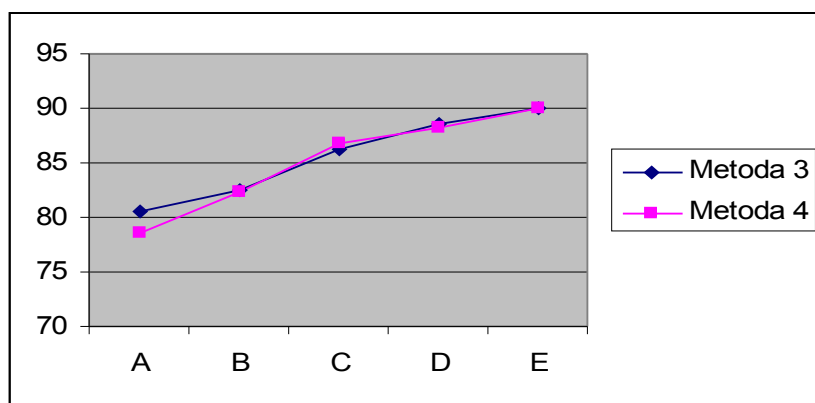
Vzorek	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta C_p$	$T_{xc}$ [°C]
A	78,519	255,939	0,376	220,088
B	82,280	248,708	0,158	199,003
C	86,700	237,443	0,173	181,014
D	88,267	223,757	0,417	165,177
E	90,072	213,223	0,447	-----

Z hodnot teploty zesklenní je patrná tendence, že s vyšším podílem PEN v řetězci je tento přechod posouván k vyšším teplotám, z čehož vyplývá, že materiál v oblasti nižších teplot je s vyšším podílem PEN v řetězci odolnější vůči teplotnímu namáhání.[9] Tento trend je znázorněn v obrázku číslo 4.19. respektive energie nutná k překonání kohezních sil v řetězci nebo energie pro změnu z nižších konformačních stavů na konformace o vyšší energii musí být větší, což se na křivce projeví vzrůstem tepelné kapacity v oblasti teploty zesklenní. Velmi důležitou roli v určení  $T_g$  hraje vliv časově teplotní historie vzorku, tedy rychlost chlazení taveniny. Naměřené hodnoty jsou zaznamenány v tabulce XII.

Tabulka XIII: Metoda č.4. DSC naměřené hodnoty – vlákna stříhaná

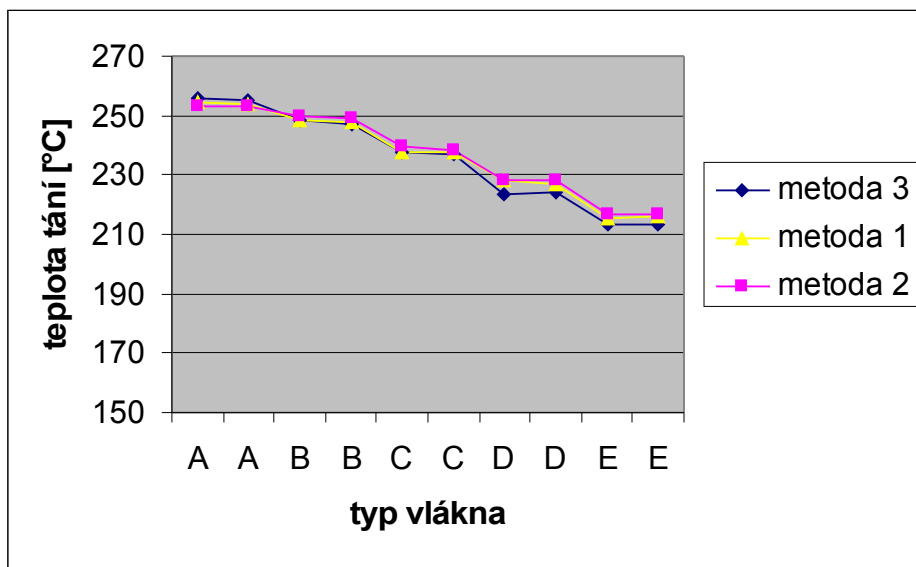
Vzorek	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta C_p$	$T_{xc}$ [°C]
A	80,510	255,228	0,267	216,212
B	82,534	247,215	0,230	200,099
C	86,261	236,957	0,248	180,000
D	88,515	224,230	0,341	162,933
E	90,025	213,510	0,355	-----

Ze získaných teoretických poznatků podpořených praktickými zkušenostmi vyplývá, že řetězce, které jsou méně ohebné, tak mají větší segmenty, tedy je zde k přeskoku potřeba větších vakancí a ty vznikají až při vyšších teplotách. Obdobně velká mezimolekulová koheze brání objemové expanzi, kdy k dostatečně volnému objemu dochází také až při vyšších teplotách. Z toho vyplývá, že  $T_g$  se bude zvyšovat v závislosti na ohebnosti resp. neohebnosti řetězce. Tuto teorii potvrzuje i naše měření, kdy u vzorku A se jedná o čistý PET a hodnota teploty zesklnění se pohybuje okolo 78 °C a na druhé straně u vzorku E s 20 % podílem PEN v řetězci byla naměřena hodnota pro teplotu zesklnění 90 °C.



Obr.4.20: Závislost  $T_g$  (osa X) na množství naftalenových jader v řetězci a porovnání metod 3a 4

Na křivkách získaných na přístroji DSC v oblasti mezi  $T_g$  a  $T_m$  dochází k viditelným změnám. Tyto změny lze popsat jako exotermický pík. Lze jej vysvětlit buď jako pík tzv. studené krystalizace, nebo jako tzv. proces rekrystalizace, který je možné označit jako takzvaný sekundární fázový přechod. V obou případech se tento jev vyskytuje u méně orientovaných vzorků vláken a je spojen s teplotní historií vzorku. Jeho velikost a tvar se odvíjí od rychlosti a podmínek ohřevu, jeho poloha je dána předchozí teplotní fixací. V této oblasti může docházet k částečnému tání méně dokonalých forem krystalů a jejich následné krystalizaci. Tento jev, jak již bylo řečeno je výrazně ovlivněn předchozím ohřevem, což v tomto případě lze vysvětlit, že se tento jev projevil pouze u metodiky č.3, kde došlo k tzv. rychlému ohřevu vzorku pod teplotu  $T_g$ . Tomuto typu ohřevu se také říká isothermní ohřev.



Obr. 4.21: Porovnání jednotlivých typů metod měření  $T_m$

Hodnoty  $T_m$  a  $T_c$  získané při měření 3 metodou pouze potvrzují již známé informace z předcházejících dvou metod a při celkovém srovnání jednotlivých metod je možné říci, že dosažené výsledky jsou podobné. Na obrázku 4.21 je tato shoda velmi dobře patrná.

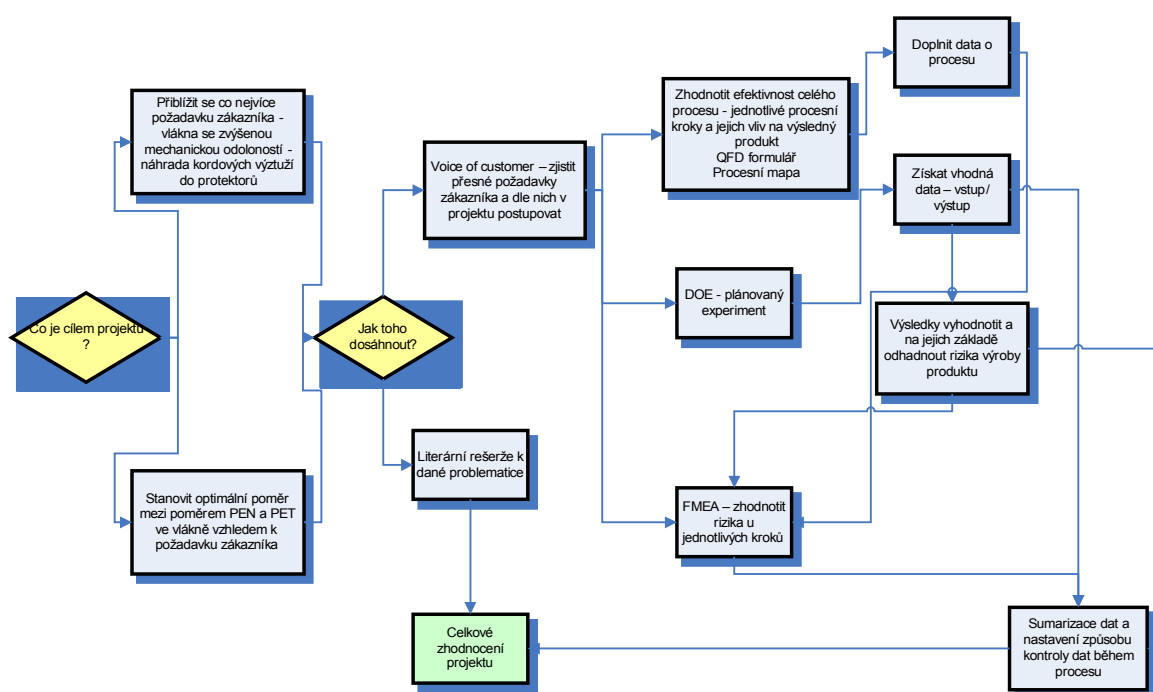
Posun  $T_m$  k nižším hodnotám se dá vysvětlit více příčinami, jednak  $T_m$  ovlivňuje chemické složení řetězce, kde významnou roli hraje vyšší podíl PEN v řetězci.

Dále je třeba zohlednit přípravu vláken, respektive podmínky zvláknování, kde je možné při vyšších rychlostech získat méně dokonalou krystalickou strukturu, což by vysvětloval i fakt, že  $T_m$  čistého PET – vlákno typu A je nižší, průměrná hodnota se pohybuje kolem 255 °C, tabulková hodnota pro PET vlákna se pohybuje okolo 267 °C .

Výsledky měření byly zpracovány nejen z hlediska naměřených dat, ale i z hlediska vhodnosti zvolených měřících metod, vlivu jednotlivých vlastností na výsledné charakteristiky vláken. Toto zhodnocení bylo provedeno na základě znalostí a s využitím metod Six Sigma a s důrazem na specifické požadavky zákazníka.

## 5. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ DLE METODIKY SIX SIGMA A DISKUZE

Naměřené výsledky byly zpracovány s využitím znalostí metodiky Six Sigma, kde nejdůležitějším kritériem je požadavek zákazníka na výrobek. Na začátku byla vytvořena takzvaná myšlenková mapa, která slouží jako návod postupu při projektu, je v ní zahrnut cíl projektu a způsob jak k cíli postupovat, které nástroje Six sigma byly v projektu použity a jaké informace byly použity pro celkové zhodnocení výsledků projektu.



Obr. 5.1: Myšlenková mapa projektu

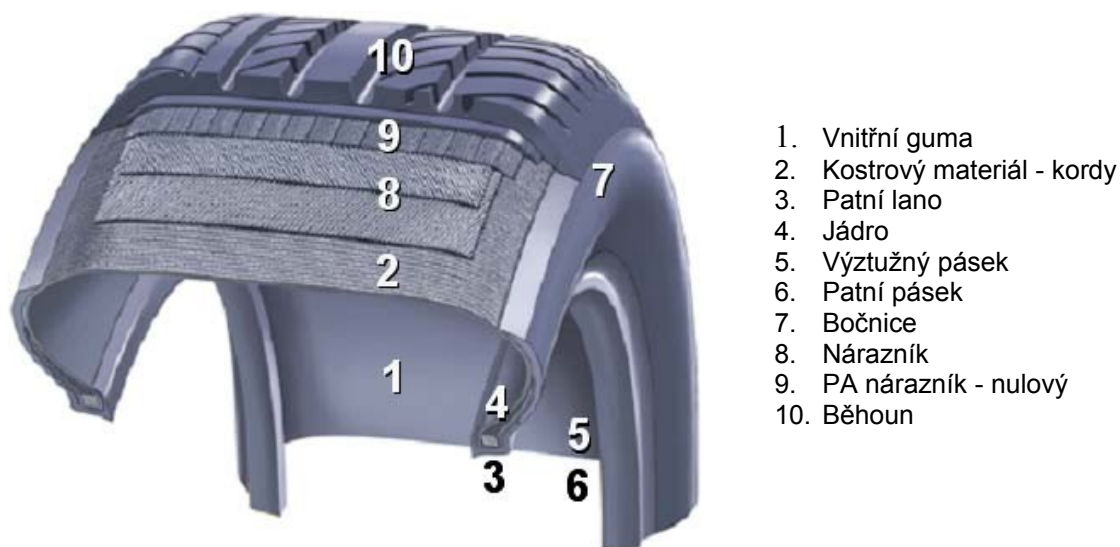
Celkově lze informace, které byly při vypracovávání v projektu použity, rozdělit na informace získané z dostupné literatury a na údaje získané na základě požadavků stávajících výrobců kordových výztuží.

Na základě informací získaných od výrobce vláken byl stanoven jasný účel použití výrobku a jeho vývoj a podmínky testování byly na základě této informace také hodnoceny.

Nově vyvíjená vlákna by měla nahradit stávající kovová nebo speciální aramidová vlákna. Vzhledem k určitým odlišnostem v požadavcích na jednotlivé výrobky byl pro tento účel projektu zvolen pouze jeden typ, a to konkrétně kordová výztuž do pneumatik.

Pneumatika je dutá pryžová obruč kol silničních vozidel, která slouží k tlumení nárazů a otřesů na nerovnostech vozovky a musí splňovat následující podmínky: odolná vůči průrazům, oděrům a změnám klimatických podmínek.

Rychlost opotřebení, a tedy i životnost pneumatiky, závisí na jejím druhu a materiálovém složení. Základní strukturní části pneumatiky je běhoun, bandáž, kostra, vnitřní guma, bočnice, jádro patky a patkové lanko. Přibližně 80% celkové hmotnosti pneumatik u osobních automobilů a 75% u nákladních tvoří směs pryže z vulkanizovaných přírodních a syntetických kaučuků, sazí a dalších minoritních přísad. Zpevňovací materiály pneumatik - výztuže tvoří ocel a textile. Při provozu dochází k obrušování dezénu běhounu a k následnému úbytku materiálu a relativní zastoupení materiálu v porovnání s novou pneumatikou se mění, snižuje se poměr pryže vůči výztuži a s tím se i zvyšují nároky na kvalitu a parametry výztuže.



Obr. 5.2: Pneumatika – jednotlivé vrstvy

V následující řádcích jsou shrnuty obecné poznatky o potřebách a požadavcích zákazníka (výrobce pneumatik) pro výrobu kordů, které byly stanoveny na základě provedeného “benchmarkingu” u dvou na sobě nezávislých výrobců kordových výztuží a jednoho finálního výrobce pryžových protektorů.

Některé vlastnosti jsou udávány pouze jednou konkrétní hodnotou, jiné jsou specifikované jako rozmezí mezi dvěmi limitními hodnotami.

Jedná se o následující vlastnosti:

1. konstrukce tkaniny :
  - dostava osnovy
  - dostava útku
  - celkový počet nití
  - šířka, délka vyrobeného balíku
  
2. konstrukce kordové niti :
  - délková hmotnost (tex)
  - družení (zákruty S a Z)
  
- zákrut
- vlákna
  - kordu
  - typ útku
  
- bavlna
  - bikomponentní vlákno
  
3. Fyzikálně-mechanické vlastnosti (FMV) kordu- pevnost
  - tažnost
  - protažení při zatížení (modul)
  - smrštění
  - adheze
  - tloušťka
  - hmotnost
  - nános impregnačního roztoku
  - tuhost atd.

#### 4. Ostatní

- balení
- typ válečku (dřevěný váleček, na který se navíjí vyrobený kord)
- počet vzorků na dodávku atd.

Z informací získaných od zpracovatele vláken bylo zjištěno, že mezi důležité požadavky zákazníka na vstupní surovinu, tedy vlákno, patří materiálové složení, jemnost vláken, dále pak jeho mechanické vlastnosti jako je pevnost a tažnost, termomechanické charakteristiky, z kterých je za významné považována srážlivost vlákna při dané teplotě a za určitý časový interval a samozřejmě v neposlední řadě i cena výrobku.

Tabulka XIV: Hodnoty zákazníkem požadovaných vlastností u stávajících materiálů

materiál	T[ $\text{tex}$ ]	pevnost [N]		pevnost [cN/ $\text{tex}$ ]		tažnost [%]		srážlivost [%]	
		min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
PET	110	75,4	76,8	68,5	69,8	11	11,5	5	7,3
	144	95,1	102,9	66,0	71,4	12,2	12,9	4,1	4,8
	167	112,4	118	67,3	70,6	12,4	12,5	5,3	7,2
	220	155	157	70,4	71,3	9,2	12	3,8	5,2
PA 6	94	77,7	78,6	82,6	83,6	21,2	21,4	5,8	6
	140	111,5	129	79,6	92,1	19,9	24	5	6,6
	188	158,3	158,4	84,20	84,25	21,8	22,3	5,8	6,9
PA 6.6	94	76,9	81,9	81,8	87,1	17,3	18,3	5,4	6,9
	140	116,7	119,3	83,3	85,2	16,5	20,1	5	6,1
	188	152,6	165	81,1	87,7	17,6	20,3	5,1	6,5
	210	175,1	195,8	83,3	93,2	18,4	18,5	5,6	6,6
VS	184	90,6	100,1	49,2	54,4	9,58	11,3		
	244	110,5	130,7	45,2	53,5	10,7	11,8		
BA (útek)	14,5	2,4	2,9	16,5	20				
	20	3,4	4,6	17	23				
	29,5	5,5	6,7	18,6	22,7				
Jádrová příze (útek)	22	2,2	3,3	10	15				

V tabulce XIV jsou zaznamenány vlastnosti a jejich hodnoty, které požaduje výrobce pneumatik od svých dodavatelů, a to nejen pro vlákna vyrobená z PET, ale i pro další materiály, které jsou pro daný účel používány. Jedná se o vlákna polyamidová, viskozová a bavlněná. Ve většině případů zákazník nepožaduje jednu konkrétní hodnotu, ale udává interval, ve kterém se daná hodnota musí nacházet, aby splňovala jeho požadavky. Velmi často jsou tyto hodnoty udány normou.



Tabulka XV: OFD formulář

[illegible]

Na základě těchto informací a informací o konkrétním účelu použití vláken byl sestaven QFD formulář zahrnující VOC (Voice of Customer – hlas zákazníka), ve kterém byly využity znalosti o stávající nabídce trhu (Kordárna Velká nad Veličkou) dle specifikací stávajících výztuží.

QFD nástroj byl využit k lepší identifikaci parametrů, na které je třeba se zaměřit při vývoji produktu. Jednotlivé vlastnosti byly ohodnoceny a určeny jim priority na základě informací získaných od potenciálních zákazníků – výrobců kordů, potažmo finálních zpracovatelů, tedy výrobců pryžových protektorů. Z informací získaných QFD metodou byly pomocí Paretovy analýzy vyhodnoceny znaky, které mají na požadavky zákazníka největší vliv a jejich další rozvoj.

Paretův diagram je jedním ze sedmi základních nástrojů řízení jakosti. Je pojmenován podle pana Pareta, italského ekonoma, který zjistil, že 80% problémů bývá způsobováno pouze 20%

příčin. Zaměříte-li se na 20% z celkových 100% příčin, můžete dosáhnout významných úspěchů při zlepšování kvality. Praktický význam Paretova diagramu je zaměřit se na hlavní příčiny a ty se snažit odstranit.

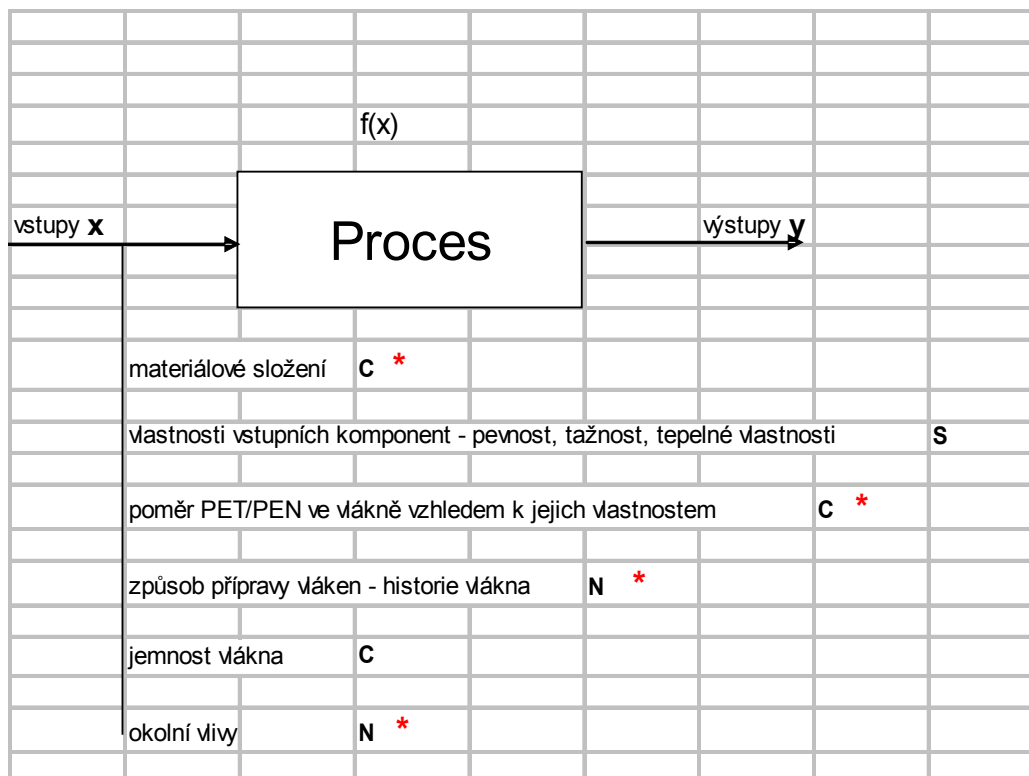
Oblasti aplikace metody QFD se rozšířily z původního vývoje nových výrobků do řady dalších oblastí, v nichž jsou uplatňovány různé modifikace lišící se způsobem vyjádření závislostí v maticích, způsobem provedení konkurenčního porovnání apod. Metoda je univerzální. Dá se použít jak pro řešení problémů s krátkým časovým horizontem, tak pro přípravu strategií. Obecně lze říci, že se dá použít při analýze problémů, hledání vhodných opatření k řešení a stanovení priorit. Jednou z nejvýznamnějších předností metody je, že předchází tomu, aby se přijímala ukvapená rozhodnutí preferující něčí „favority“ nebo módní výstřelky, které nejsou vhodné pro dané podmínky.

Na základě QFD metody vyplynulo, že na splnění či nesplnění zákaznických požadavků mají vliv následující vstupní parametry:

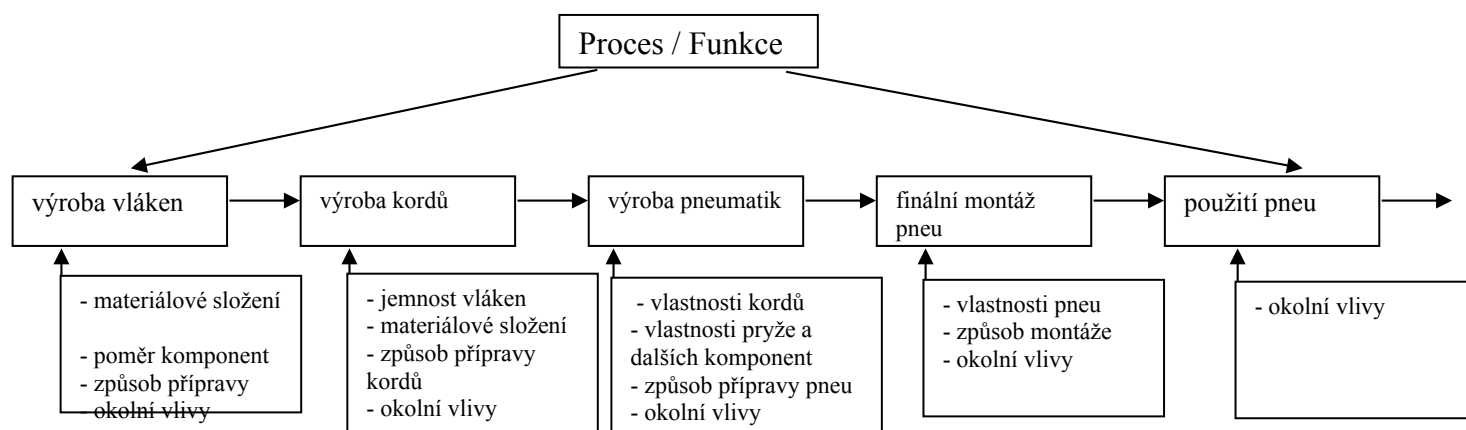
1. materiálové složení vláken resp. množství naftalenu v řetězci
2. mechanické vlastnosti vláken – tažnost, pevnost
3. termické vlastnosti především z hlediska rozměrové stálosti
4. geometrické vlastnosti – jemnost a počet vláken

Za nejvýznamnější vlastnosti v očích zákazníka je možné považovat mechanické vlastnosti pneumatiky, rozměrovou stálost produktu a odolnost vůči opotřebení a zničení pneumatiky.

Dalším krokem v projektové dokumentaci a i pro lepší představu o podmínkách a vlastnostech procesu výroby a vývoje produktu byla použita **Procesní / funkční mapa**, ve které byly zaznamenány ohodnocené vstupy v jednotlivých krocích procesu. Ohodnoceny byly dle metodiky znaky S, C, N a kritické \*. Při tomto hodnocení byly zpracovány i informace získané z předchozího QFD nástroje.



Obr. 5.5: Procesní krok – základní vstupní charakteristiky celého procesu



Obr. 5.6: Procesní mapa výroby pneu – jednotlivé fáze – kroky procesu výroby pneu

V grafickém záznamu výše je patrné, že jednotlivé vstupy do procesu byly ohodnoceny následovně:

- materiálové složení je vstupní parametr říditelný tedy označení C a vzhledem k funkci produktu jedná se i o parametr kritický \*
- vlastnosti vstupních komponent jsou všeobecně známe a z tohoto hlediska byly ohodnoceny jako standardní
- poměr jednotlivých komponent byl ohodnocen jako říditelný ale s významným vlivem na celkové vlastnosti produktu \*
- způsob přípravy neboli proces výroby a vývoje produktu se jeví jako naprosto rušivý element, je přímo či nepřímo ovlivňován více faktory a na celkové chování produktu a jeho vlastnosti má významný vliv \*
- jemnost vlákna byla ohodnocena jako vlastnost říditelná, která má sice velký význam, ale nejedná se o kritický vstupní parametr
- do vstupu nazvaného „okolní vlivy“ byly zahrnuty všechny parametry ovlivňující nejen výrobu a proces vývoje produktu, ale i testovací a další podmínky

Proces (výroba pryžových protektorů) byl následně rozpracován na dílčí výrobní fáze (kroky), které byly doplněny o konkrétní vstupy a byl ohodnocen jejich vliv na daný procesní krok. Toto rozpracování je znázorněno v grafické podobě na obrázku číslo 5.6.

Na základě ohodnocení vlivu jednotlivých vstupů na konečný výsledek bylo přistoupeno k dalšímu použití nástrojů six sigma, kterými toto hodnocení bylo buď potvrzeno nebo vyvráceno.

Vzhledem k tomu, že za prioritní lze považovat parametry ohodnocené jako kritické \* anebo rušivé N. Budeme se jimi v následujících analýzách zabývat. Jedná se tedy o materiálové složení a jemnost vláken, (analýza DOE – jeden ze základních vstupujících faktorů), podíl PEN ve směsovém PET/ PEN vlákně, způsob přípravy vláken a okolní vlivy (zde jsou zahrnuty i testovací metody jejichž vhodnost byla ověřena pomocí MSE cg a R&R)

Na základě dosažených výsledků byl vypracován formulář FMEA, kde byly zahrnuty jednotlivé aspekty, které se v procesu objevují, četnost jejich výskytu, způsob detekce

anomálie, odchylky a v neposlední řadě její závažnost, to vše zpracované jako rizikový faktor RPN.

Na základě informací získaných z předcházejících metod byly sestaveny dvě verze DOE. DOE (Design of Experiment) – plán experimentu v podstatě představuje testování kombinací různých hodnot (úrovní) faktorů, o nichž si myslíme, že mají vliv na odezvu (charakteristiku jakosti)

Odezva je závislá proměnná. V prvním experimentu, byla zvolena tažnost vlákna. V druhém případě teplota tání materiálu  $T_m$ .

Za regulované faktory byly v práci stanoveny následující parametry:

Plán experimentu č.1 byl zaměřen na mechanické vlastnosti vláken. Zde bylo jako faktor A materiálové složení respektive podíl PEN složky v PEN/PET vlákne , za faktor B jemnost vláken. Pro faktor A byly zvoleny hraniční hodnoty – 0% a 20%PEN ve vlákne (rozdíl mezi jednotlivými vlákny – 5% se jevil jako málo významný). U faktoru B byly zvoleny čtyři úrovně jemností vláken - 5, 6, 7 a 8 dtex.

Plán experimentu č.2 byl zaměřen na termické vlastnosti vláken. Faktor A bylo rovněž zvoleno materiálové složení, faktor B způsob přípravy vláken pro měření termomechanických charakteristik na aparatuře DSC. Zde je možný rušivý vliv kolísání množství dusíku používaného k chlazení , který by mohl ovlivňovat výsledky experimentu.

Dalším rušivým vlivem, a to se týká již všech naměřených hodnot u zkoumaných vláken, může být ne zcela přesně známa jejich teplotní historie, stejné skladovací podmínky zkoumaných vláken a vlastní časový průběh experimentu, kdy nebyly mezi jednotlivými vlákny zachovány stejné podmínky (umístění a doba skladování, průběh a čas vlastního měření).

Tabulka XVI: Návrh experimentu – Vliv jednotlivých faktorů a) vliv na mechanické vlastnosti b) vliv na termické vlastnosti

Experiment č.1 Faktor	A – podíl PEN [%]	B- jemnost [dtex]	Experiment č. 2 Faktor	A – podíl PEN [%]	B – metoda měření
1	0	5	1	A1 – 0	S
2	0	6	2	A2 – 20	S
3	0	7	3	A1 – 0	N
4	0	8	4	A2 – 20	N
5	20	5			
6	20	6			
7	20	7			
8	20	8			

Návrhy jednotlivých experimentů byly zpracovány pomocí tzv. ortogonálních soustav. V obou případech byla zvolena dvoufaktorová analýza.

V prvním případě byla jako výsledná veličina použita tažnost vláken, její hodnoty byly zjištěny na základě měření na aparatuře Vibrodyn a Vibroskop, kde byla proměřena nejprve jemnost vláken a následně byla zjišťována jejich tažnost. Byly spočítány průměrné hodnoty tažností pro dané úrovně jemností, které jsou uvedeny v tabulce XVII. Pro vyšší vypovídající schopnost byl experiment zopakován.

Tabulka XVII: Návrh experimentu – vliv na mechanické vlastnosti – tažnost

Experiment č.1 Faktor	A –podíl PEN [%]	B jemnost [dtex]	Tažnost % - experiment 1	Tažnost % - experiment 2	Tažnost – prům. hodn.
1	0	5	95,3	110,3	102,8
2	0	6	92,05	89,8	90,925
3	0	7	101,48	97,8	99,64
4	0	8	87,06	109,7	98,38
5	20	5	68,5	32,5	50,5
6	20	6	43,62	29,9	36,76
7	20	7	37,6	61,6	49,6
8	20	8	45,93	82,9	64,415

V druhém případě byl zkoumán vliv metody přípravy a materiálového složení vlákna na teplotu tání. Rozdíl mezi metodou přípravy 1 a 2 je ve způsobu úpravy vlákna při vkládání do měřících kapslí, kdy u metody 1 byla vlákna nastříhána (mechanicky upravena) na 1mm dlouhé úseky, zatímco u metody 2 byla vlákna bez jakékoliv úpravy vložena do měřící kapsle a zalisována. Pro experiment číslo 2 byla vybrána jako představitelé opět vlákna typu A a E,

tedy vlákna s nulovým podílem naftalenových jader v řetězci a vlákna s 20% podílem naftalenových jader v řetězci.

Výsledné hodnoty teploty tání byly získány na přístroji DSC firmy Perkin Elmer a pro lepší vypovídací schopnost a pro ověření správnosti měření bylo provedeno opakování měření, stejně jako u předcházející analýzy.

Tabulka XVIII: Návrh experimentu – vliv na termické vlastnosti  $T_m$

Faktor	Metoda úroveň 1	Metoda úroveň 2	PET/PEN úroveň 1	PET/PEN úroveň 2	Teplota tání $T_m$
Exp. 1	S	-----	0	-----	255
Exp. 2	S	-----	-----	20	213
Exp. 3	-----	N	0	-----	256
Exp. 4	-----	N	-----	20	213

Analýza výsledků experimentů spočívá především v nalezení kombinace faktorů, která dává nejlepší výsledek a dále v určení relativního podílu vlivu jednotlivých faktorů na jakosti výstupu. Na závěr provádíme odhad výsledku při optimálních podmínkách, který musíme verifikovat ověřovacími experimenty. Vlastní analýza představuje poměrně rozsáhlé výpočty, zejména pokud jde o určení relativního podílu jednotlivých faktorů, zde používáme statistickou techniku ANOVA (analýza rozptylu). Mimoto se postupy při analýze mohou podle povahy experimentu v některých směrech odlišovat. Vlastní analýza zahrnuje 3 kroky:

- a) výpočet hlavních účinků faktorů (stanovení optimální kombinace faktorů)
- b) výpočet relativního podílu vlivu jednotlivých faktorů
- c) odhad výsledku při optimálních podmínkách

#### **add a) výpočet hlavních účinků faktorů**

Postup při výpočtu hlavních účinků faktorů je následující:

Nejprve vypočteme průměrné účinky na každé úrovni a u každého faktoru. Dále sečteme výsledky jednotlivých experimentů zahrnující daný faktor v dané úrovni, výsledky pro jednotlivé faktory a jejich úrovně jsou uvedeny v tabulce XIX.

Tabulka XIX: Výpočet hlavních účinků jednotlivých faktorů na mechanické vlastnosti - tažnost

Faktor/ úroveň	A1	A2	B1	B2	B3	B4	Průměrný účinek
1 – faktor A1 0%	---	---	102,8	90,925	99,64	98,38	97,93
2 – faktor A2 – 20%	---	---	50,5	36,76	49,6	64,415	50,31
3 – faktor B1 – 5 dtex	102,8	50,5	---	---	---	---	76,65
4 – faktor B2 – 6 dtex	90,925	36,76	---	---	---	---	63,84
5 – faktor B3 – 7 dtex	99,64	49,6	---	---	---	---	74,62
6 – faktor B4 – 8 dtex	98,38	64,415	---	---	---	---	81,39

Hlavní účinek faktoru je rozdíl mezi dvěma průměrnými účinky faktoru ve dvou úrovních.

Hlavní účinek pro faktor A podíl PEN ve vlákne :  $50,31 - 97,93 = -47,62$ ,

pro faktor B – jemnost vláken byly vzaty krajní hodnoty úroveň 1 – 5 dtex a úroveň 4 - 8 dtex:  $81,39 - 76,65 = 4,74$

Rozdíl mezi průměrnými hodnotami každého faktoru na úrovni 2 a 1 představuje relativní vliv účinku. Čím větší je rozdíl, tím větší je tento vliv. Znaménko u rozdílu vyjadřuje, zda změna z úrovně 1 na úroveň 2 zlepšuje nebo zhoršuje výsledek. V případě faktoru B je možné říci, že účinek není příliš významný, zatímco je na první pohled patrné, že faktor A a změna úrovně u tohoto faktoru má významný vliv na vlastnosti produktu a v neposlední řadě je možné konstatovat, že při změně z úrovně 1 do úrovně 2 u faktoru A dochází k poklesu, tedy se tažnost materiálu snižuje.

V případě druhé studie vlivu materiálového složení a metody přípravy na teplotu tání vlákna byl vliv přípravy vyhodnocen jako nevýznamný, pak tedy se již nejedná o dvoufaktorovou, ale pouze o jedno faktorovou analýzu. Proto se v tomto vyhodnocení budeme dále zabývat pouze vlivem materiálového složení a jemností vláken na jejich tažnost.

#### **add b) relativní podíl jednotlivých faktorů (ANOVA, analýza rozptylu)**

Pro zjištění relativního podílu byla použita ANOVA - analýza rozptylu, ve které je podstatou rozklad celkového rozptylu dat na složky objasněné (rozptyl, který je způsoben změnou úrovní faktorů) a složky neobjasněné (rozptyl, který je způsoben jinými vlivy).



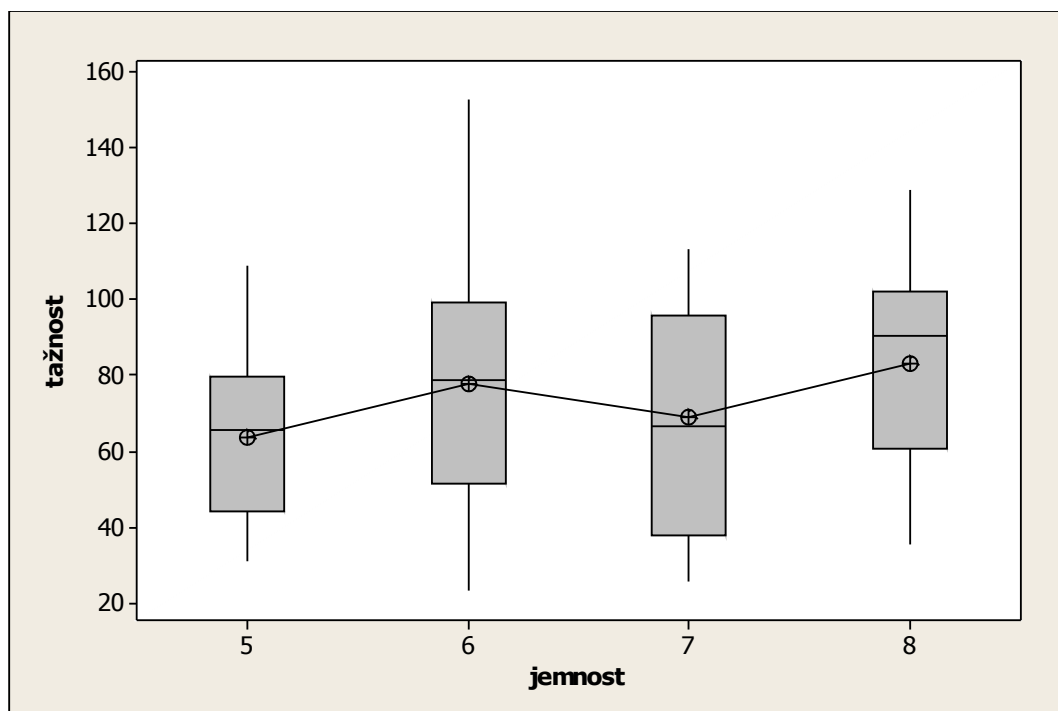
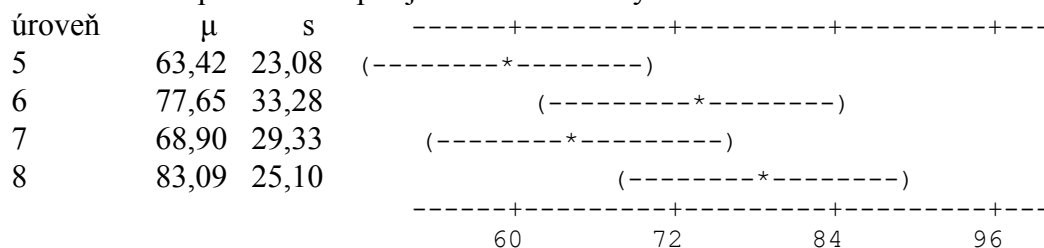
Známe-li velikost složek rozptylu, pak můžeme posoudit, jakou částí se na celkové variabilitě zúčastňují jednotlivé faktory a náhodné vlivy.

V prvním případě budeme chtít zjistit, zda faktor jemnost vláken má vliv na tažnost vlákna, tedy jako nulovou hypotézu položíme údaj, že všechny jemnosti vláken, a to bez ohledu na jejich materiálové složení, pocházejí ze stejného rozdělení, to znamená, že jemnost vláken nemá vliv na jejich tažnost.

Dle jednofaktorové analýzy variability (ANOVA) byly zjištěny tyto hodnoty:

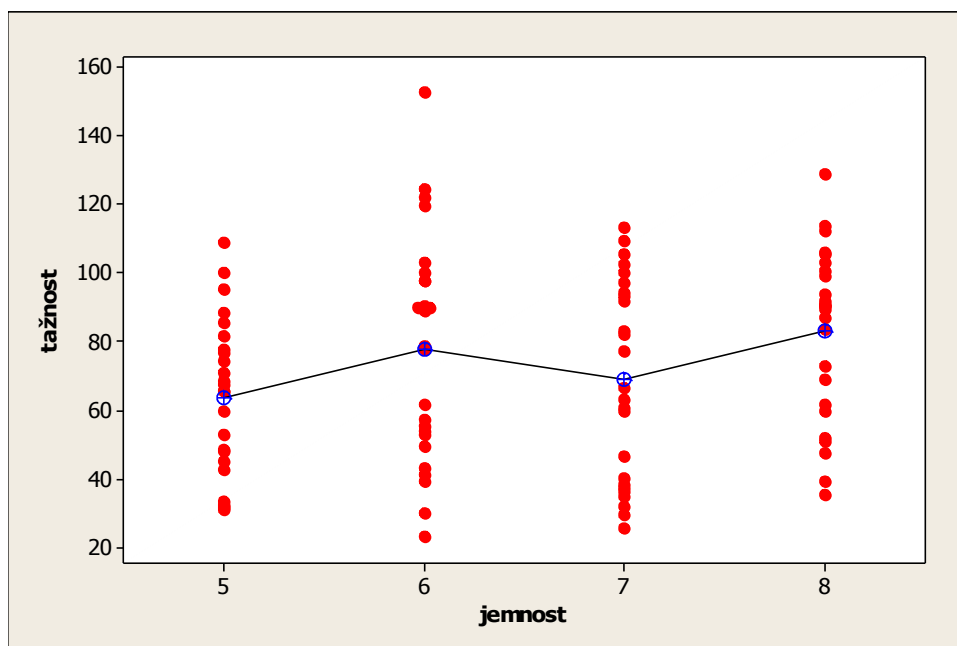
$P = 0,067$   $S = 27,97$   $R\text{-}Sq = 7,16\%$   $R\text{-}Sq(\text{adj}) = 4,25\%$

95% Interval spolehlivosti pro jednotlivé hodnoty



Obr. 5.7: Krabicový graf pro faktor jemnost odezva tažnost

Na základě získaných výsledků lze říci, že je-li hodnota  $P$  větší než zvolená hladina významnosti  $\alpha$  (0,000; 0,05), pak hypotézu přijímáme a v našem případě to tedy znamená, že jemnost vlákna nemá významný vliv na tažnost vlákna. Hodnoty  $S$ ,  $R-Sq$  a  $R-Sq(adj)$  vypovídají o vhodnosti modelu a platí, že čím  $S$  je menší, tím je modul vhodnější a obdobně vysoká hodnota  $R$  a  $R(adj)$  ukazuje také na správnost modulu. Obdobně byl prověřen vliv na materiálového složení na tažnost vlákna.

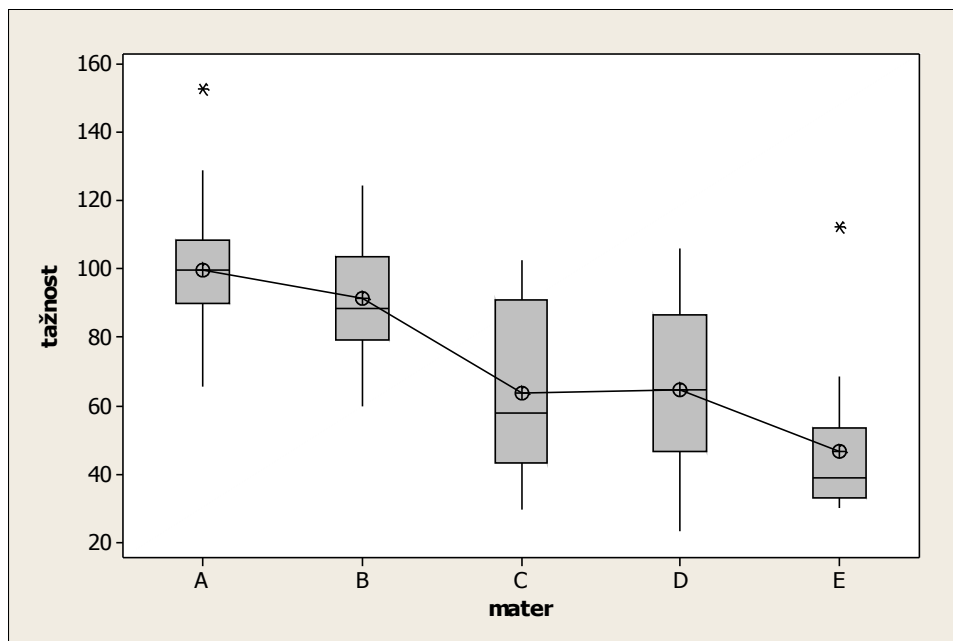


Obr. 5.8: Graf pro jednotlivé hodnoty – faktor jemnost, odezva tažnost

Stejný postup byl zvolen pro zjištění vlivu mezi tažností a materiálovým složením vlákna. Výsledky jednofaktorové analýzy:

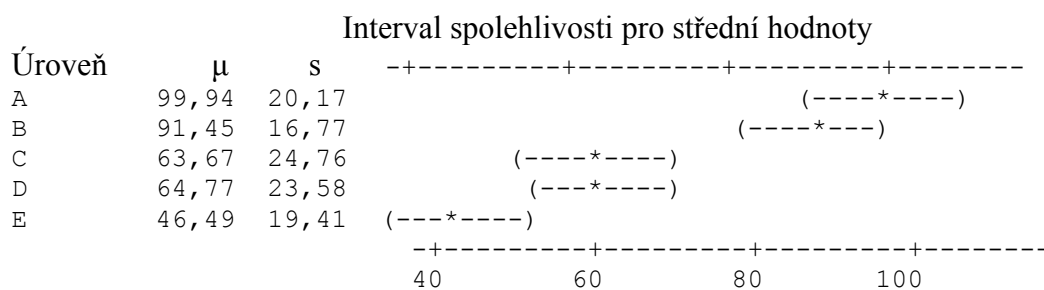
$$P = 0,000 \quad S = 21,14 \quad R-Sq = 47,53\% \quad R-Sq(adj) = 45,33\%$$

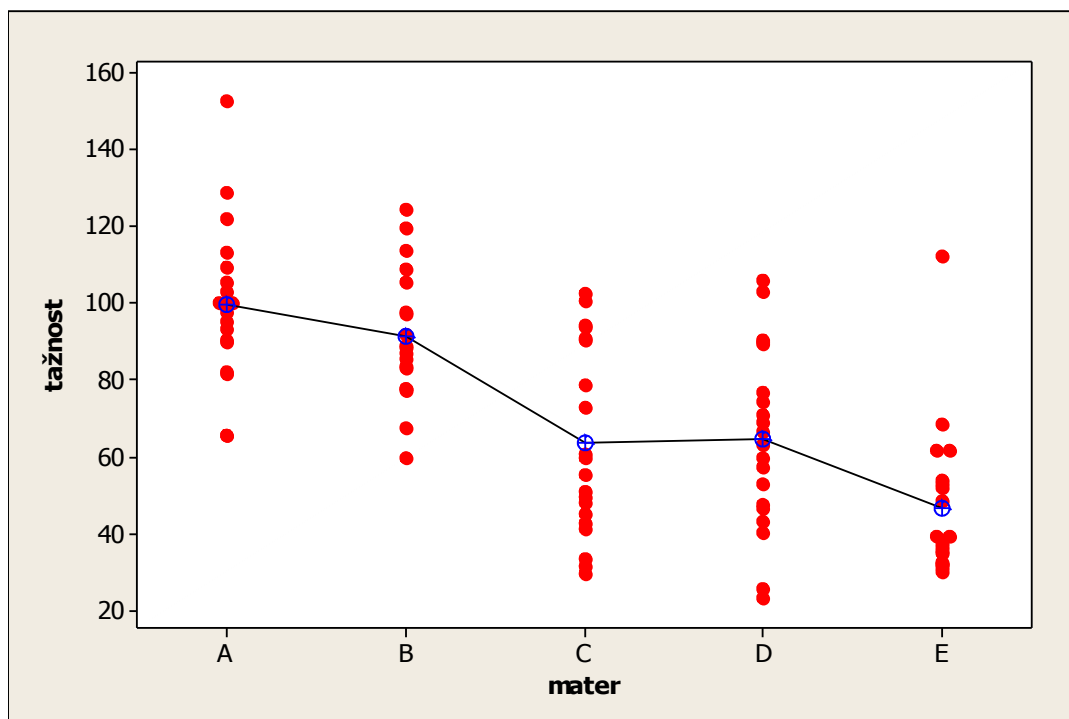
Z výsledků testu vidíme, že hodnota  $P = 0,000$  je menší než zvolená hladina významnosti, proto zamítáme nulovou hypotézu  $H_0$ . To znamená, že materiálové složení má vliv na tažnost vláken.



Obr. 5.9: Krabicový graf pro faktor materiálové složení odezva tažnost

Na základě zobrazených intervalů spolehlivosti lze odhadnout, které materiálové složení je příčinou k zamítnutí hypotézy.





Obr. 5.10: Graf pro jednotlivé hodnoty – faktor materiálové složení – osa x, odezva tažnost – osa y

Při podrobnějším zkoumání s využitím například Tukeyovy metody lze stanovit, která dvojice typů vláken vedla k zamítnutí hypotézy.

Vlákno typ A porovnání s ostatními typy vláken:

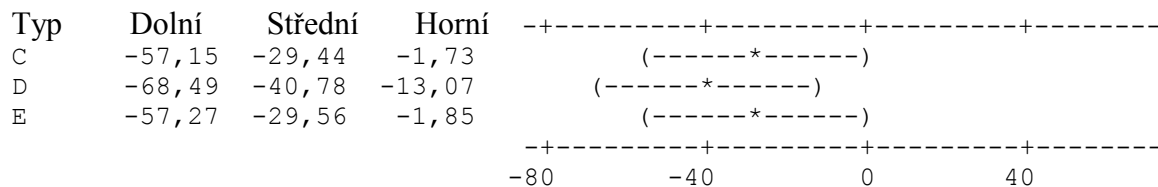
typ	dolní	střední	horní	
B	-27,07	-8,49	10,09	(-----*-----)
C	-54,85	-36,27	-17,69	(-----*-----)
D	-53,75	-35,17	-16,59	(-----*-----)
E	-72,02	-53,44	-34,87	(-----*-----)

-70      -35      0      35

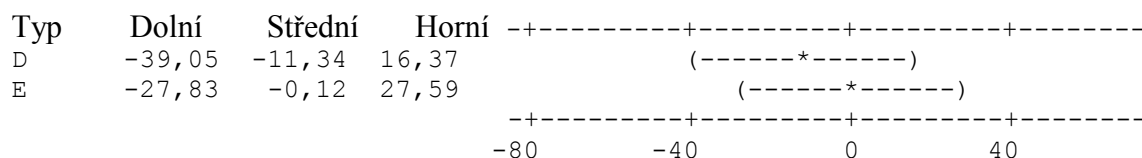
Metoda porovnávání je založena na principu, kdy jeden typ vlákna porovnávám s dalšími. V případě vlákna typu A je možné na základě Tukeyovy metody říci, že kromě vlákna typu B s obsahem pouze 5 % naftalenu se další typy vláken významně liší od vlákna typu A a obdobné tvrzení platí i pro vlákno typu B (viz grafický záznam pod odstavcem). Ostatní typy vláken C, D a E se od sebe významně neliší. Toto tvrzení lze shrnout tak, že vlákna s nižším a nebo žádným obsahem naftalenu v řetězci mají obdobný charakter chování vzhledem k

tažnosti vlákna a naopak vlákna s vyšším obsahem naftalenu se při porovnávání hodnot tažností významně neliší.

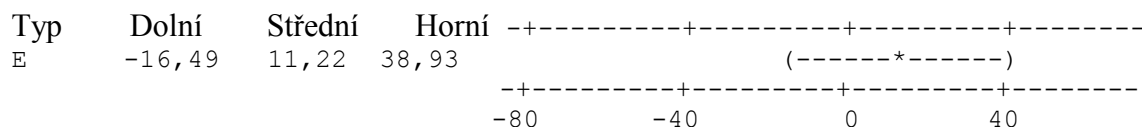
Vlákno typ B porovnání s :



Vlákno typ C porovnání s :



Vlákno typ D porovnání s :

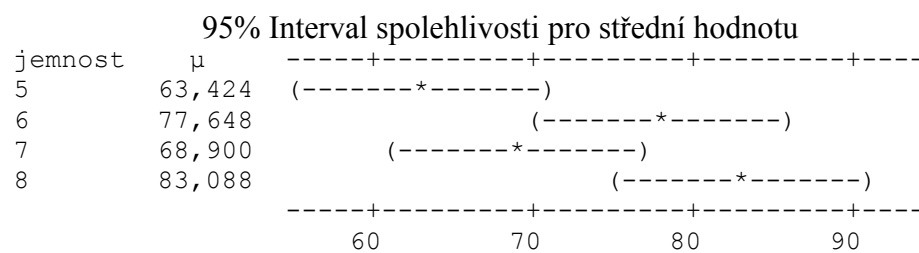
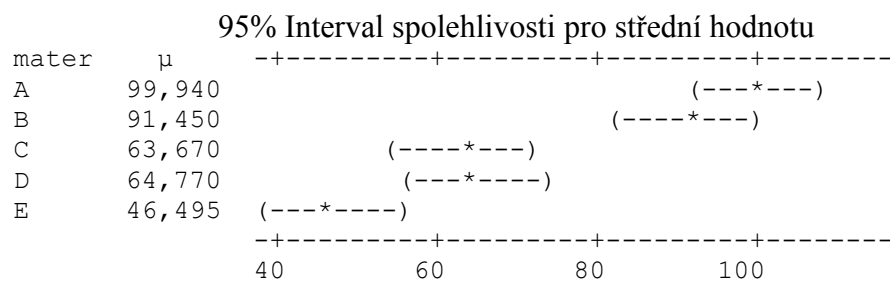


Dále byl prověřen vliv v případě, že jsou známy dva faktory, které se mohou podílet na variabilitě výsledků. Bylo ověřeno zda na tažnost vláken mají vliv oba faktory tzn. jemnost i materiálové složení nebo jejich kombinace. Jako nulovou hypotézu stanovíme, že jemnost nemá vliv, materiálové složení nemá vliv a kombinace obou faktorů také nemá vliv. Toto tvrzení testujeme na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ .

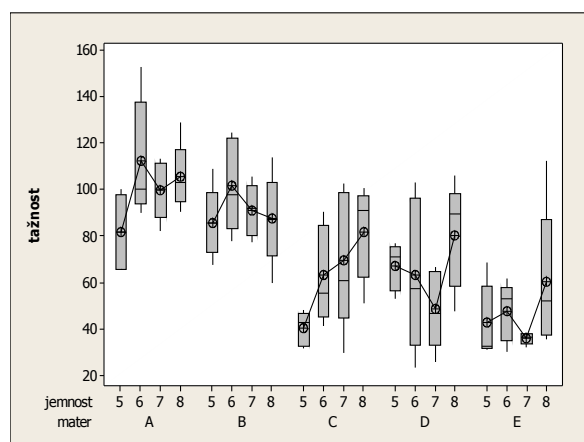
Výsledky dvoufaktorová analýzy vlivu tažnosti versus jemnost a materiálové složení:

	DF	SS	MS	F	P
mater	4	38462,2	9615,56	24,13	0,000
jemnost	3	5790,0	1930,00	4,84	0,004
Error	92	36662,2	398,50		
Total	99	80914,4			

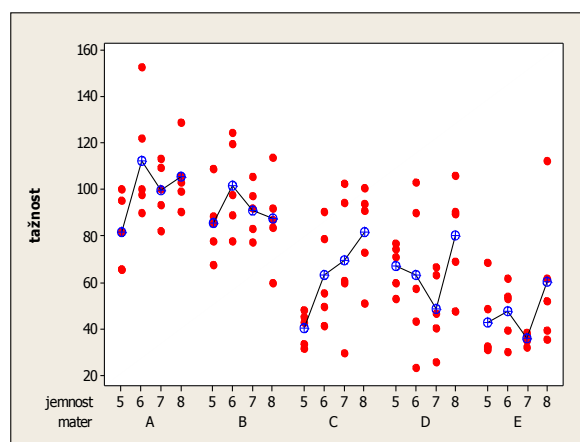
S = 19,96    R-Sq = 54,69%    R-Sq(adj) = 51,24%



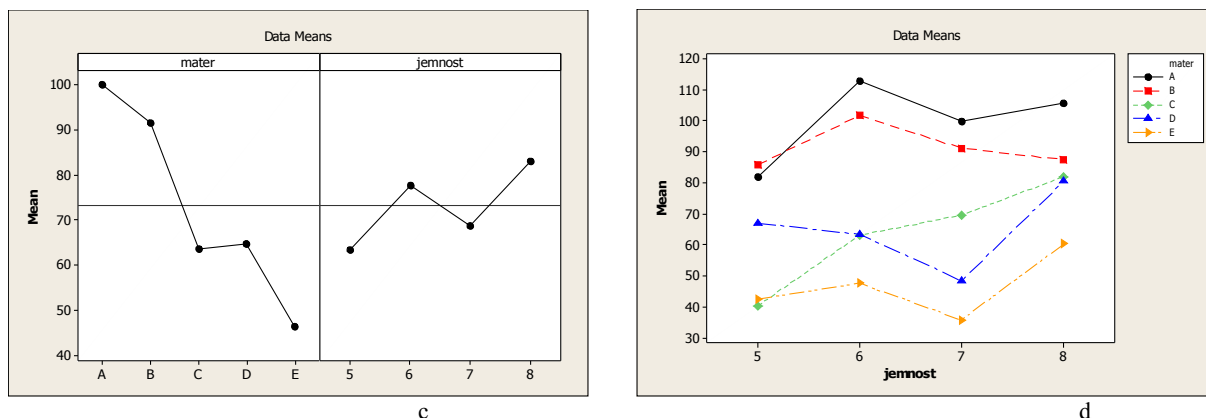
Na základě výsledků získaných z dvoufaktorové analýzy byl potvrzen předpoklad o významnosti materiálového složení na tažnost materiálu, kdy hodnota P je menší než  $\alpha$ . Naopak nebyl potvrzen výsledek z jednofaktorové analýzy pro jemnost vláken, kde jsme hypotézu o vlivu zamítali. Při dvoufaktorové analýze byla hypotéza o vlivu jemnosti stejně jako pro materiálové složení přijata. Hodnota P pro faktor jemnosti byla menší než hladina významnosti  $\alpha$ .



a



b



Obr. 5.11: Grafické znázornění dvoufaktorové analýzy – jemnost/materiálové složení na tažnost vláken. a) Krabicový graf faktory jemnost/materiálové složení, b) graf jednotlivých hodnot, c) hlavní účinky faktorů, d) graf vzájemného působení faktorů

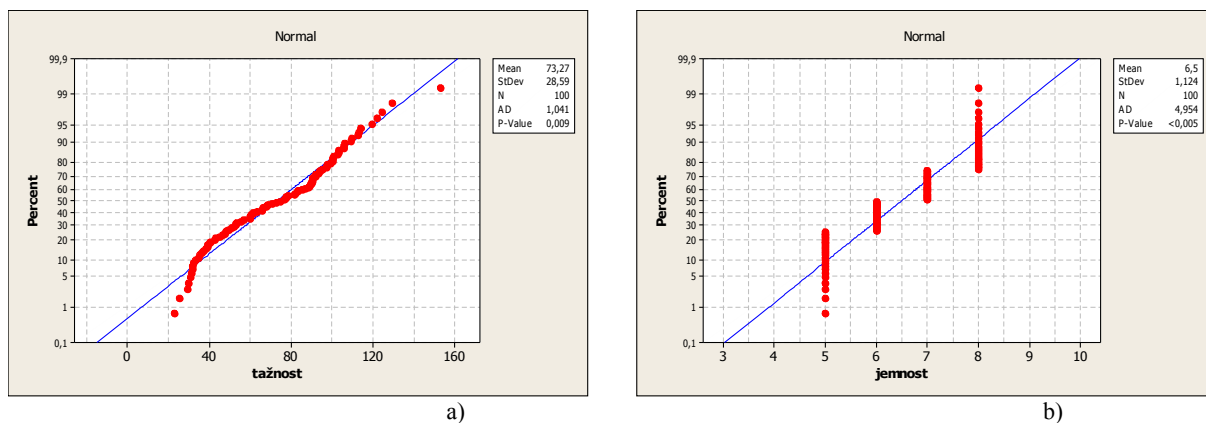
Míra vlivu jemnosti vláken na jeho tažnost není tak signifikantní jako u faktoru materiálové složení, ale i zde je patrný trend, kdy do určité hodnoty jemnosti vláken je míra tažnosti vyšší a s dalším nárůstem jemnosti naopak tažnost vláken klesá. V případě materiálového složení je jednoznačný trend poklesu tažnosti s rostoucím podílem PEN v řetězci, pouze k mírnému odchýlení dochází u vlákna typu D, ale tento jev je možné přičítat většímu množství odlehklých hodnot. Závěrem lze shrnout, že hlavním faktorem, který přispívá k vlivu, je materiálové složení.

Tento výpočet byl ještě doplněn testem pro ověření stálosti rozptylů u jednotlivých faktorů a jejich úrovní.

Jako nulovou hypotézu v tomto případě budeme brát tvrzení, že rozptyly jsou stejné a budeme je testovat proti alternativní hypotéze, že rozptyly jsou rozdílné. Pro testování nulové hypotézy byly použity dvě metody, pokud se podíváme na hodnoty P u obou testů, pak vidíme, že v případě metody Bartlettovy je hodnota P nižší než námi zvolená hladina významnosti, tedy nulovou hypotézu v tomto případě zamítáme a přijímáme hypotézu alternativní, která říká, že rozdíly v rozptylech jsou významné.

Naopak u metody Levenovy je hodnota P vyšší, tedy hypotézu nezamítáme a znamená to, že rozdíly v rozptylech jsou ze statistického hlediska nevýznamné.

V našem případě jako rozhodující byl zvolen výsledek z Levenova testu, tedy lze konstatovat, že rozdíly v rozptylech jsou nevýznamné. Důvodem pro zvolení rozhodnutí na základě Levenova testu byl předpoklad normality rozdělení, kde pro data s jiným než normálním rozdělením je vhodnější použít test Levenův. Data nemají normální rozdělení – viz Obr.5.12



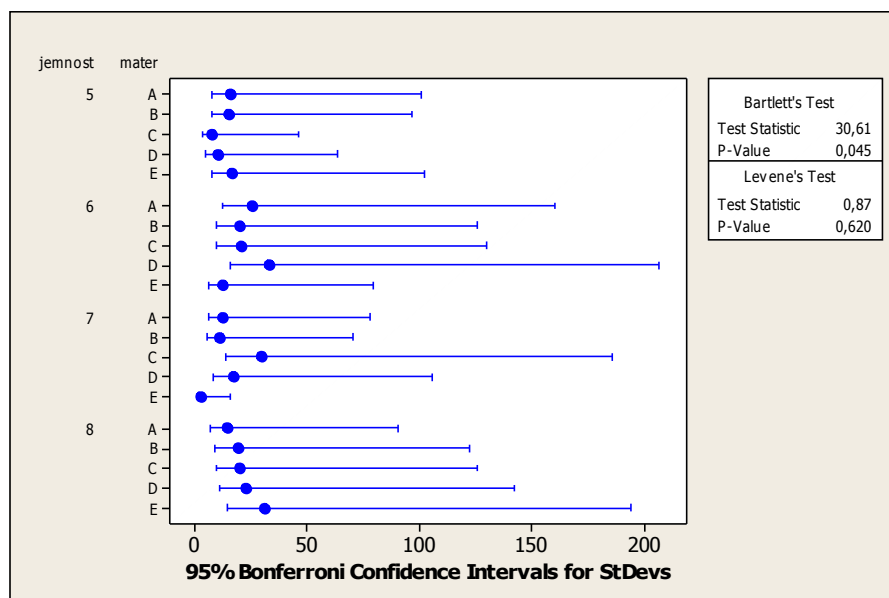
Obr. 5.12: Graf rozdělení pravděpodobnosti a) pro hodnoty tažnosti vláken, b) pro hodnoty jemnosti vláken

Barlettův test pro ověření normálního rozdělení

Test statistic = 30,61; p-value = 0,045

Levenův test pro zjištění typu rozdělení:

Test statistic = 0,87; p-value = 0,620



Obr. 5.13: Test rovnosti rozptylů v závislosti na jemnosti a materiálovém složení

Na základě grafického záznamu je možné konstatovat, že žádný z intervalů nevybočuje od ostatních a zároveň lze říct, že každý interval má s ostatními intervaly průnik a lze tedy potvrdit hypotézu o statistické nevýznamnosti rozptylů.



### add c) odhad výsledků při optimálních podmínkách

Odhad výsledku provádíme tak, že vypočteme průměrný výsledek pro celý experiment a k němu přičítáme přínos jednotlivých faktorů (při nastavení na optimální hodnotu) nad tento průměr. Po stanovení hodnoty optima následují některé další statistické výpočty, pomocí kterých stanovíme toleranci (interval spolehlivosti) okolo optimální hodnoty, ve které by se měly s předem zvolenou pravděpodobností pohybovat výsledky ověřovacích testů. Pokud konfirmační testy potvrdí výsledky predikované analýzou, lze optimální nastavení faktorů použít v sériové výrobě.

Dvou faktorová analýza tažnost versus jemnost a materiálové složení byla provedena následujícím způsobem, kdy v prvním kroce byl zjištěn vliv jednotlivých faktorů na danou vlastnost.

#### Odhad efektů a koeficientů pro tažnost

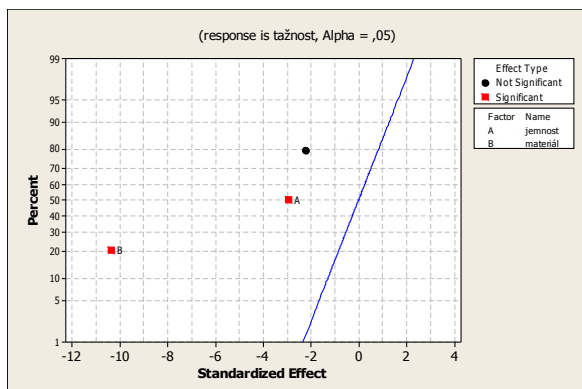
Term	účinek	Koef.	SE Koef	T	P
Konstanta		76,99	2,421	31,81	0,000
jemnost	-14,23	-7,11	2,421	-2,94	0,042
materiál	-50,17	-25,09	2,421	-10,36	0,000
jemnost*materiál	-10,68	-5,34	2,421	-2,21	0,092

S = 6,84644 PRESS = 749,98

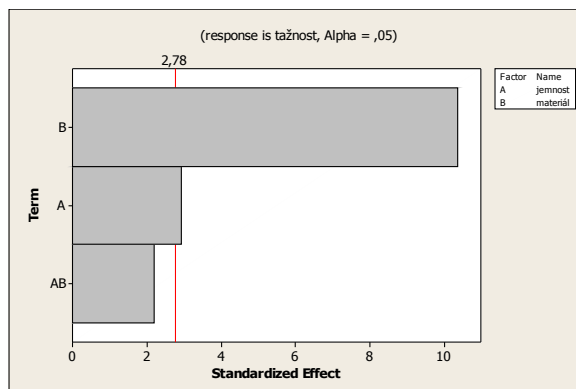
R-Sq = 96,80% R-Sq(pred) = 87,19% R-Sq(adj) = 94,40%

Hodnota P nám určuje zda daný faktor má nebo nemá vliv, je-li  $P < \alpha$  a  $\alpha = 0,05$  pak faktor má vliv na tažnost materiálu, v opačném případě je vliv faktoru zanedbatelný nebo vliv nemá.

Z toho vyplývá, že na tažnost vláken mají významný vliv oba faktory, jak materiálové složení, tak i jemnost vláken. Toto je patrné i z grafu Paretovy analýzy, kde je vidět, že nejvýznamnější vliv má faktor materiálového složení, dále pak faktor jemnosti vláken a bez vlivu je jejich vzájemná interakce.



a)



b)

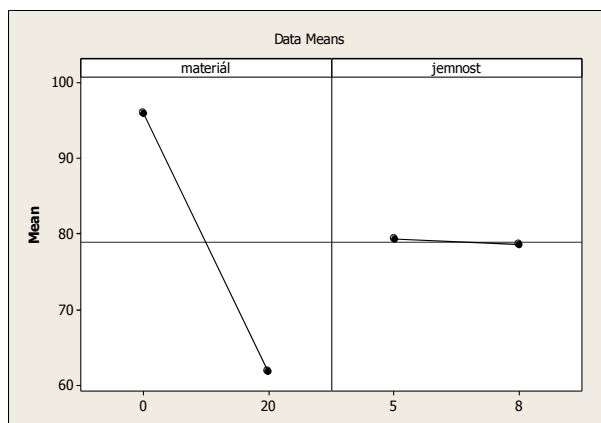
Obr. 5.14: a) graf - významnost efektů, b) paretův diagram vlivu faktorů

### Analýza variability efektů a jejich interakcí

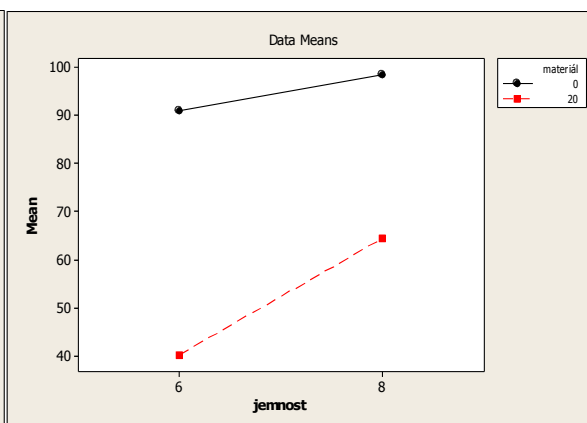
	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Hlavní účinky	2	5439,8	5439,8	2719,88	58,03	0,001
Vzájemné působení	1	227,9	227,9	227,91	4,86	0,092
Zbytková chybovost	4	187,5	187,5	46,87		
Chyba	4	187,5	187,5	46,87		
Total	7	5855,2				

Z tabulky analýzy rozptylů získáme další informace o hlavních efektech a interakcích. Jestliže hodnoty Seq SS a Adj SS jsou stejné, pak mluvíme o ortogonální modelu bez obsahu kovariancí.

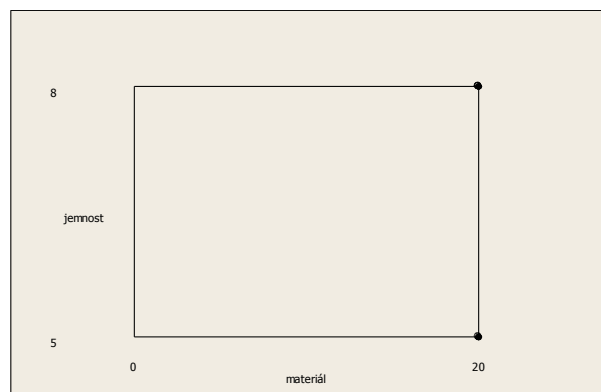
Opět P hodnoty nám udávají, zda mají nebo nemají jednotlivé interakce nebo efekty vliv, tedy hlavní účinky mají vliv, ale jejich vzájemné působení již vliv nemá.



a



b



c

Obr. 5.15: Grafický záznam výsledků experimentu - a) graf hlavních účinků jednotlivých faktorů, b) graf vzájemných interakcí jednotlivých faktorů, c) krabicový graf pro střední hodnoty jednotlivých faktorů

### Odhad koeficientů tažnosti

Koeficient

konstanta	114,500
jemnost	-1,77500
materiál	1,22750

jemnost\*materiál -0,533750Z vypočtených koeficientů je sestaven odpovídající regresní model pro tento experiment:

$$y = 114,5 - 1,78 * A + 1,23 * B \quad (52)$$

Interakce mezi oběma faktory byla vyhodnocena jako nevýznamná a proto není v modelu zahrnuta.

Variety výsledných hodnot v případě různých proměnných jsou zaznamenány v tabulce XX a graficky znázorněny na obrázku 5.15. Z těchto propočtů vyplývá, že v případě tažnosti vláken je vliv materiálového složení významný a s vyšším podílem naftalenu v řetězci dochází ke snižování tažnosti vláken, za optimální poměr vzhledem k ostatním vlastnostem se jeví zastoupení naftalenu do 10 %.

U jemnosti vláken není tento vliv tak patrný, ale i zde je možné říci, že v případě vyšších jemností klesá tažnost vlákna. Tento trend však není tak dramatický a i rozpětí jemností musí být větší, aby byl vliv patrný.

Tabulka XX: Varianty výsledných hodnot v závislosti na variabilitě proměnných

jemnost	$\mu$	SE $\mu$
5	79,28	3,423
8	78,57	3,423
materiál		
0	95,88	3,423
20	61,96	3,423
jemnost*materiál		
5 0	99,05	4,841
8 0	92,72	4,841
5 20	59,5	4,841
8 20	64,42	4,841

K jednoznačnému potvrzení vlivu faktorů a trendu jejich chování byla provedena následně ještě jedna obdobná analýza, z které byla vyloučena vlákna typu A, tedy vlákna bez podílu naftalenu v řetězci.

Jako faktor A byl zvolen materiál (podíl naftalenu v řetězci) a to 5 a 20 % (limitní hodnoty), jako faktor B jemnost vláken, a to pouze úroveň 6 a 8 dtex.

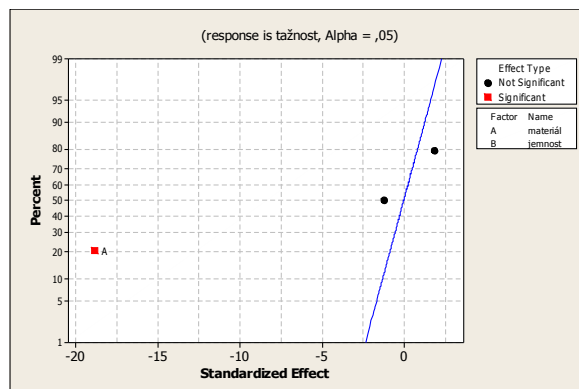
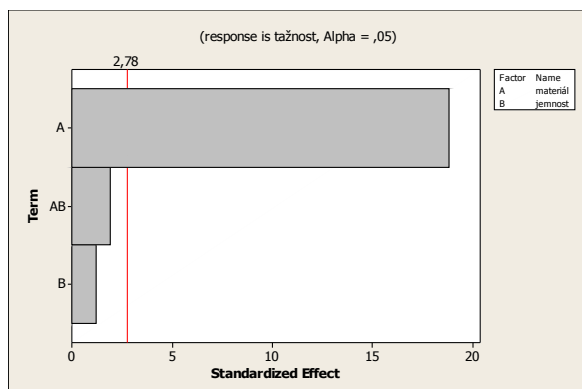
#### Odhad účinků a koeficientů pro jednotlivé faktory

	účinek	koef.	SE koef.	T	P
konstanta	60,50	1,491	40,58	0,000	
materiál	-56,10	-28,05	1,491	-18,81	0,000
jemnost	-3,65	-1,82	1,491	-1,22	0,288
materiál*jemnost	5,65	2,83	1,491	1,89	0,131

S = 4,21672 PRESS = 284,491

R-Sq = 98,90% R-Sq(pred) = 95,59% R-Sq(adj) = 98,07%

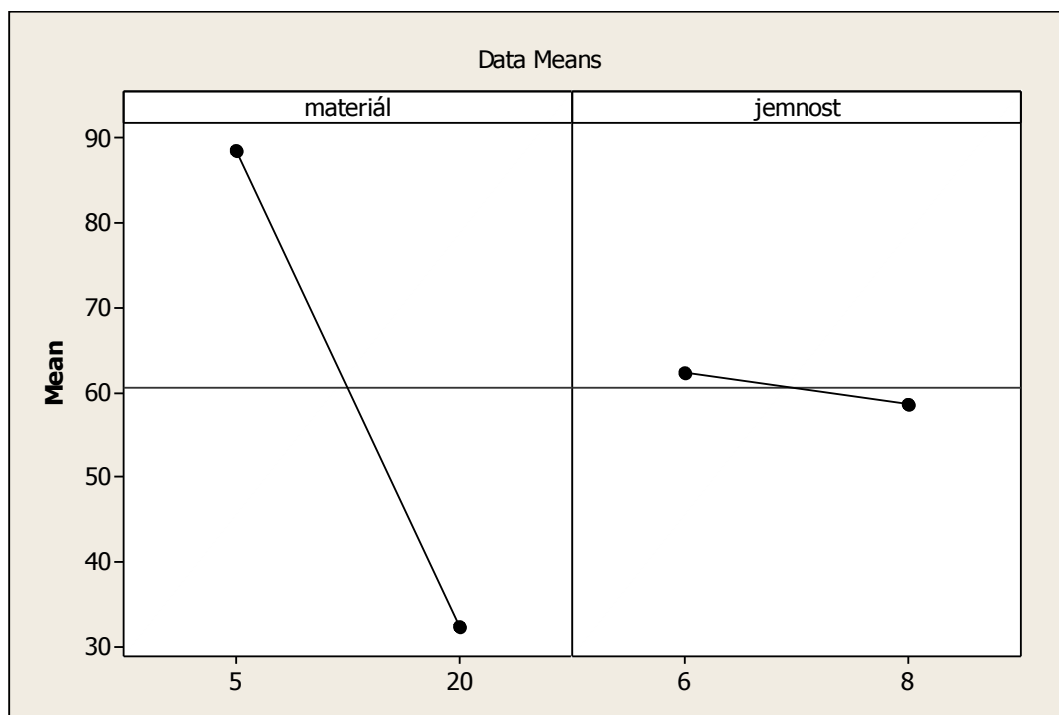
Z těchto výsledků je patrná změna vlivu v případě faktoru jemnosti, kdy lze tento faktor pokládat za nevýznamný, ale obdobně jako v předcházející analýze byl potvrzen vliv materiálového složení respektive velikosti podílu naftalenu v řetězci. Tento významný vliv je dobře viditelný v grafu Paretovy analýzy.



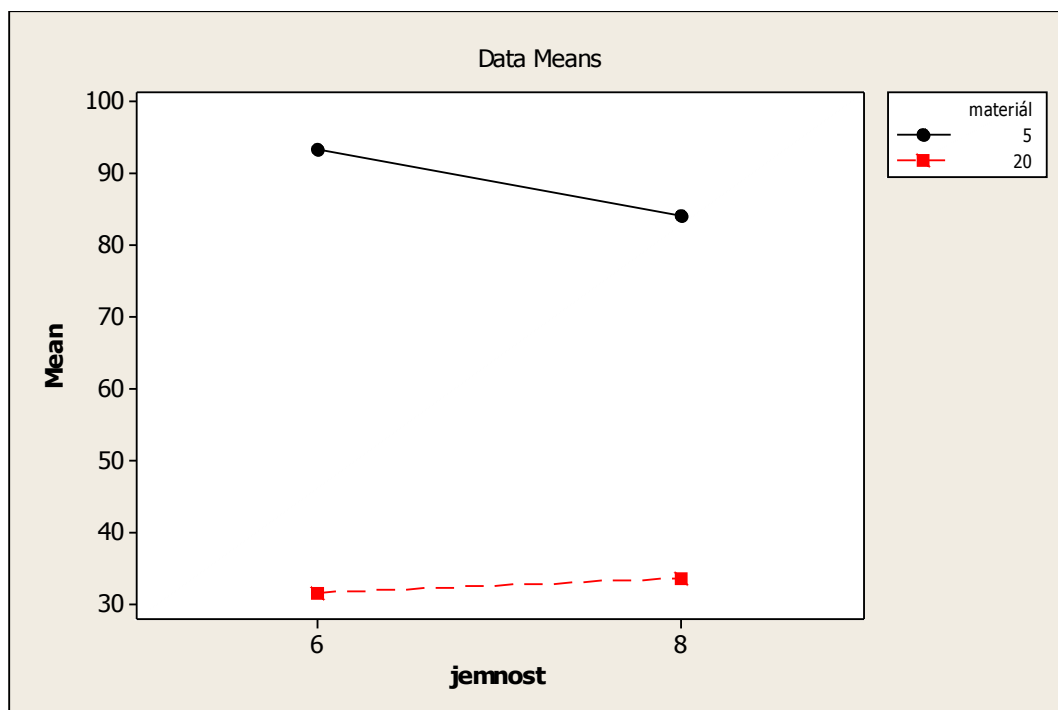
Obr. 5.16: a) Parretův diagram významnosti vlivu jednotlivých faktorů, b) grafický záznam pro významnost jednotlivých faktorů

### Analýza variability hlavních účinků a jejich interakcí

	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Hlavní účinky	2	6321,07	6321,07	3160,53	177,75	0,000
Vzájemné působení	1	63,85	63,85	63,85	3,59	0,131
Zbytková chybovost	4	71,12	71,12	17,78		
Chyba	4	71,12	71,12	17,78		
Total	7	6456,03				



Obr. 5.17: Graf hlavních efektů pro faktory materiálové složení (5 a 20% PEN) a jemnost



Obr. 5.18: Graf vzájemných interakcí jednotlivých faktorů

V grafu pro vzájemné působení jednotlivých faktorů (Interaction Plot) je patrný trend, který by se v obou případech více projevil v případě vyšších hodnot jemností.

Je zde patrný rozdílný směr poklesu či nárůstu tažnosti materiálu v závislosti na zvolené jemnosti vláken a jejich materiálového složení. Vlákná s nižším obsahem naftalenu v řetězci s rostoucí jemností snižují svoji tažnost a naopak vlákna s vyšším obsahem naftalenu s rostoucí jemností zvyšují svoji tažnost.

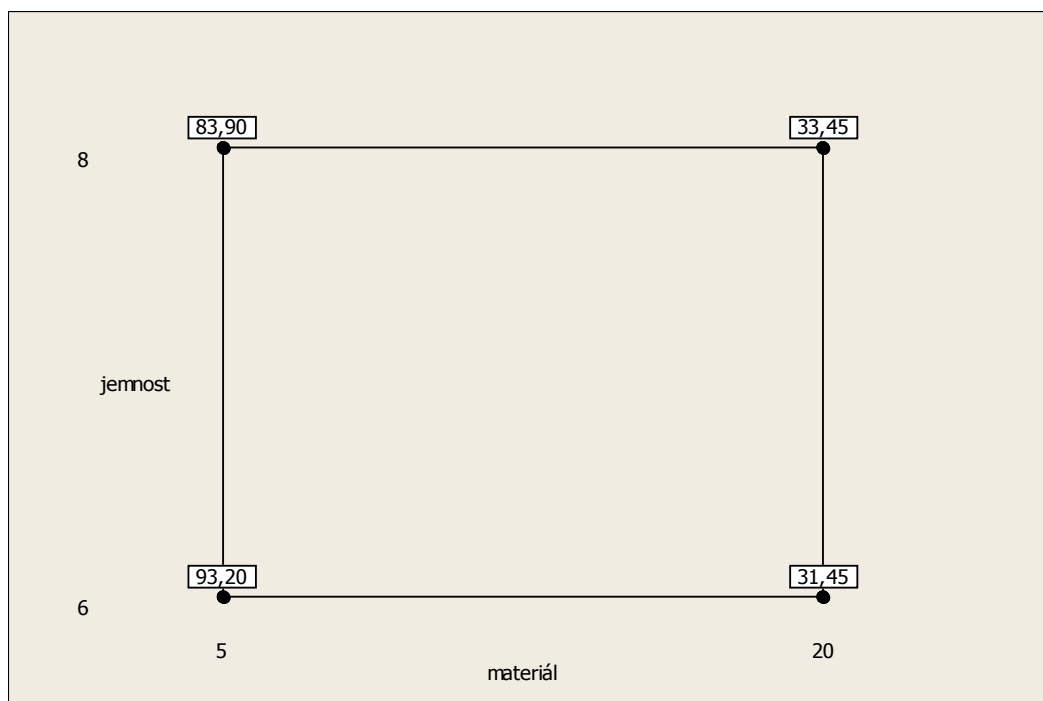
Toto tvrzení lze považovat pouze za předběžné nebo by muselo být potvrzeno dalším experimentem.

#### Odhad koeficientů pro regresní model

Term	koef.
Constant	152,983
materiál	-6,37667
jemnost	-6,53333
materiál*jemnost	0,376667

Regresní model, který lze použít pro tento experiment byl sestaven takto.

$$y = 152,983 - 6,37 * A \quad (53)$$



Obr. 5.19: Krabicový graf pro střední hodnoty hlavních faktorů

### Ověření správnosti použitých měřících metod a způsobu měření – Metoda R&R

Vzhledem k tomu, že část měření získaných z aparatury DSC byla získána na základě částečně subjektivního vyhodnocování více osob je vhodné pro ověření správnosti hodnot použít metodu R&R. Toto ověření bylo provedeno pro veličinu Tg teplotu zesklnění, která je tímto nejvíce ovlivěna.

Tab. XXIII: Hodnoty teploty zesklnění pro všechna vlákna s různým zastoupením poměru naftalenu v řetězci a naměřené dvěma operátory

R a R	Operátor 1			Operátor 2			Xi
	serie 1	serie 2	Ria	serie 1	serie 2	Rib	
1	78,519	78,939	0,42	80,51	79,001	1,509	79,24225
2	82,281	81,78	0,501	82,534	82,529	0,005	82,281
3	86,7	86,235	0,465	86,261	86,315	0,054	86,37775
4	88,267	87,62	0,647	88,515	88,457	0,058	88,21475
5	90,072	90,215	0,143	90,025	90,024	0,001	90,084
		Ra	0,435		Rb	0,325	
		Xa	85,06		Xb	85,42	

$$\bar{\bar{R}} = (\bar{R}_A + \bar{R}_B + \bar{R}_C) / 3 \quad (54)$$

$$R_{\bar{v}} = \max R(a, b, c) \quad (55)$$

$$R_p = \bar{X}_i \max - \bar{X}_i \min \quad (56)$$

$$EV = \bar{\bar{R}} * K_1 \quad (57)$$

$$AV = \sqrt{(\bar{R}_{\bar{x}} * K_2)^2 - EV^2} / (n * r) \quad (58)$$

$$GRR = \sqrt{EV^2 + AV^2} \quad (59)$$

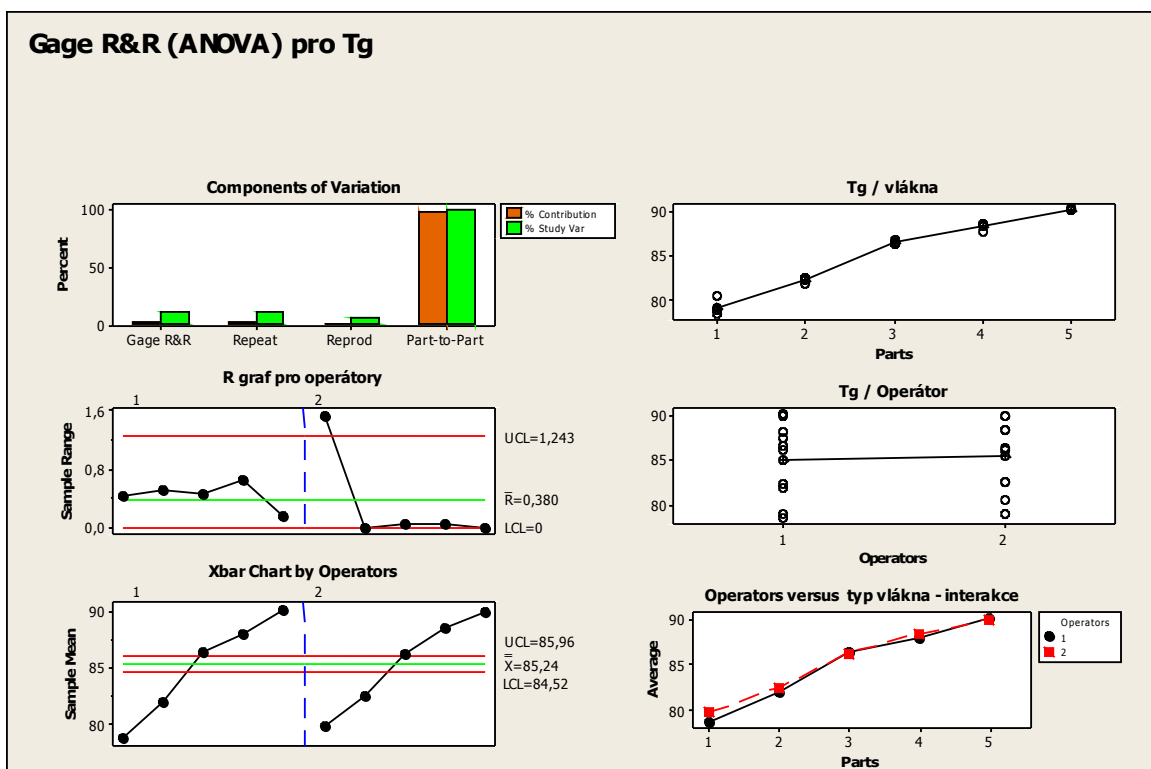
$$PV = R_p * K_3 \quad (60)$$

$$ndc = 1,41 * (PV / GRR) \quad (61)$$

$$\%GRR = 6 * 100 * (GRR / T) \quad (62)$$

$$TV = \sqrt{GRR^2 + PV^2} \quad (63)$$

$$\%GRR = 100 * GRR / TV \quad (64)$$



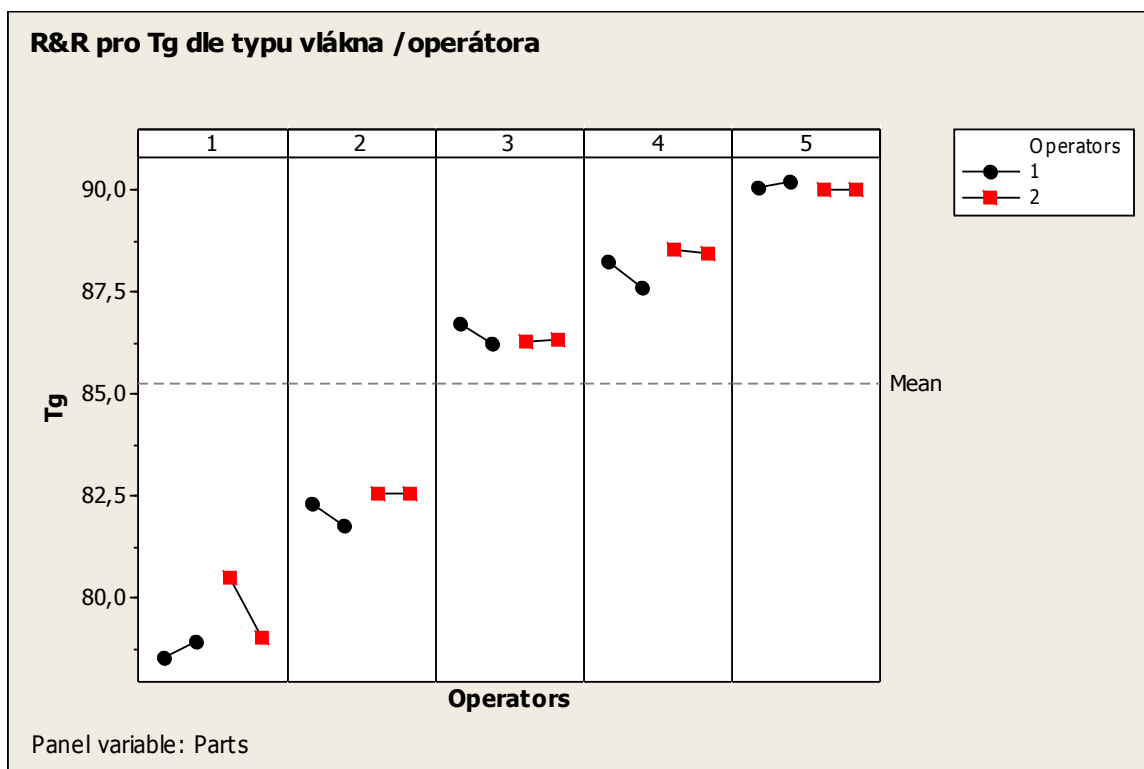
Obr. .5.20: Grafický záznam výsledků metody Ra R pro hodnoty teploty zesklnění Tg



## Gage R&R výsledky analýzy:

	Var. koef.	(dle Var komp.)
Celková R&R	0,2364	1,20
Repeatability	0,1929	0,98
Reproducibility	0,0435	0,22
laborant	0,0435	0,22
Part-To-Part	19,5359	98,80
Celk.variabilita	19,7723	100,00

Source	StdDev (SD)	Study Var (6 * SD)	%Study Var (%SV)	R&R
Celk. Gage R&R	0,48620	2,9172	10,93	
Repeatability	0,43922	2,6353	9,88	
Reproducibility	0,20850	1,2510	4,69	
laborant	0,20850	1,2510	4,69	
Part-To-Part	4,41995	26,5197	99,40	
Celk.Variability	4,44661	26,6796	100,00	



Obr. 5.21: Průběhový diagram - Rozlišení výsledků dle typu vzorku vlákna a dle osoby, která měření prováděla

Na základě těchto výsledků je možné usuzovat, zda zvolená měřicí metoda byla pro daný experiment zvolena vhodně – celková hodnota R&R neboli celková variabilita systému je 10,93 %, což nám říká, že proces je způsobilý a přípustný pouze za určitých podmínek. Pokud by se tato hodnota pohybovala pod 10 %, je možné říct, že proces je způsobilý a přípustný vždy a pokud je

hodnota vyšší než 30 %, systém měření vyžaduje zlepšení a je třeba identifikovat příčiny problémů a zajistit jejich nápravu. Ze získaných dat je dále možné stanovit, že reprodukovatelnost tedy variabilita operátora – především se to týká operátora námi označeného jako operátor č.1, vyžaduje zlepšení. Dá se ale říci, že větší mírou k vyšší variabilitě přispívá parametr opakovatelnosti, kde se projeví vliv měřicího zařízení nebo proměnlivosti měřící metody.

Hodnota variability „part–part“ (vzorek - vzorek) je vysoká a přesně odpovídá provedenému pokusu, kdy byla snaha o co největší rozpětí měřených hodnot, tak aby chyba, která může během experimentu vzniknout pouze za určitých podmínek nebo při měření limitních hodnot, byla v experimentu zahrnuta.

Ověření správnosti použitých měřících metod a způsobu měření – Metoda Indexů způsobilosti pro měřící metodu

Pro hodnoty získané z měření prováděných pouze jednou osobou za srovnatelných experimentálních podmínek byla k ověření správnosti a kvality dat v závislosti na měřící metodě použita metoda Indexů způsobilosti měřící metody  $C_g$  a  $C_{gk}$ , jejíž princip je popsán níže.

$$\bar{X} - X_m) 0,284 * s \quad (65)$$

Kde  $X_m$  je jmenná hodnota, kterou požaduje zákazník

$$C_g = \frac{0,2T}{6s} \quad (66)$$

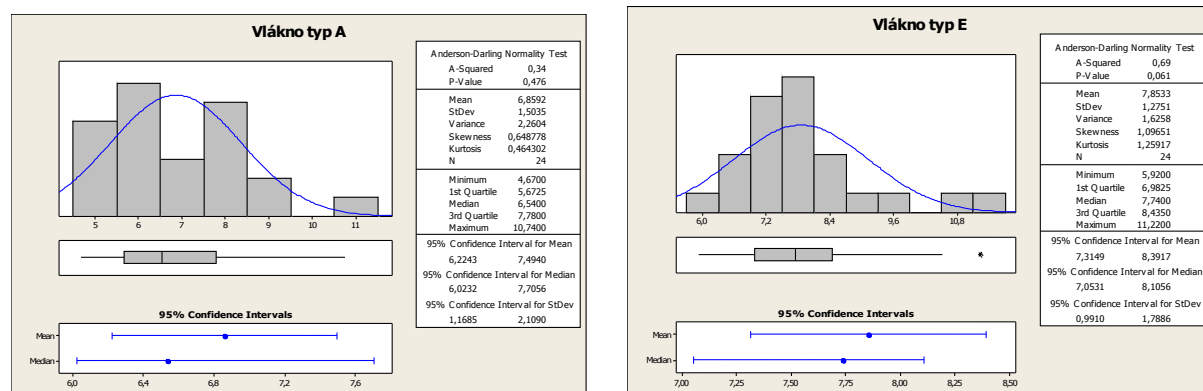
Kde  $T$  je tolerance a  $s$  je směrodatná odchylka

$$C_{gk} = \frac{0,1T - |\bar{X} - X_m|}{3s} \quad (67)$$

Naměřené hodnoty pro jednotlivé typy vláken byly zpracovány dle této metody a výsledky pro jednotlivá vlákna jsou uvedeny v tabulce XXII.

Pro toto ověření bylo vybráno měření jemnosti vláken na aparatuře Vibrodyn a Vibroskop, jako vzorový model byla zvolena vlákna typu A a E.

Na začátku byly naměřené hodnoty podrobeny testu normality a zjištěny základní statistické charakteristiky pro oba soubory.



Obr. 5.22: Výsledky testu normality pro hodnoty jemnosti u vlákna typu A a E

V obou případech byla normality dat potvrzena pomocí Anderson – Darlingova testu normality  $P_{(A)} = 0,476$  a  $P_{(E)} = 0,061$

Tabulka XXI: Naměřené a vypočtené hodnoty pro jemnost vláken typu A a E

	Typ vlákna A	Typ vlákna E
$\mu$ - Střední hodnota	6,85	7,83
s - Směrodatná odchylka	1,5	1,28
T - Tolerance	4	4
$X_m$	7,5	7,5
$C_g$	0,08	0,1
$C_{gk}$	-----	0,02

Systémová odchylka pro 25 hodnot v souboru je signifikantní. Z vypočtených výsledků je možné usuzovat na vysokou variabilitu jemností u daných vláken, která může být dána buď variabilitou procesu měření jemnosti vláken, nebo variabilitou při výrobě vláken. Na základě těchto údajů lze prohlásit měřicí metodu jako nespolehlivou a pro měření dané veličiny jako nevhodnou.

Obě možnosti vlivu byly dále podrobeny zkoumání. Byla prověřena možnost vlivu vnesení chyby obsluhou, vhodnost metody a tvar vláken v příčném řezu.

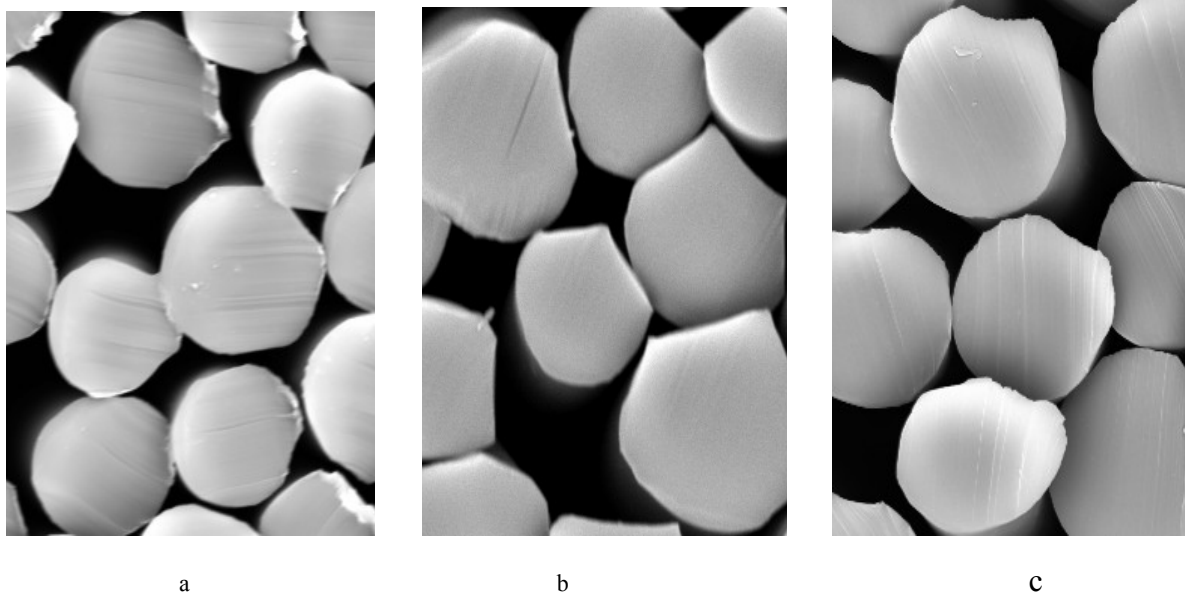
Z výsledků zaměřených na ověření vhodnosti metody vyplynuly tyto závěry:

1. ověřit tvar vláken v příčném řezu
2. metoda měření – vliv operátora ( metoda R a R)
  - vliv samotné měřící metody (ověření jinou měřící metodou)

U všech typů vláken byl prověřen jejich tvar v příčném řezu a žádná výrazná odlišnost od kruhového průřezu, která by byla důvodem jejich nezpůsobilosti, nebyla potvrzena.

Ale již lidským okem byla patrná vysoká variabilita hodnot jemností, která byla pravděpodobně způsobena při výrobě vláken.

Z tohoto závěru vyplývá, že ani typ zvolené zkušební metody ani vliv operátora nejsou příčinami negativních výsledků.



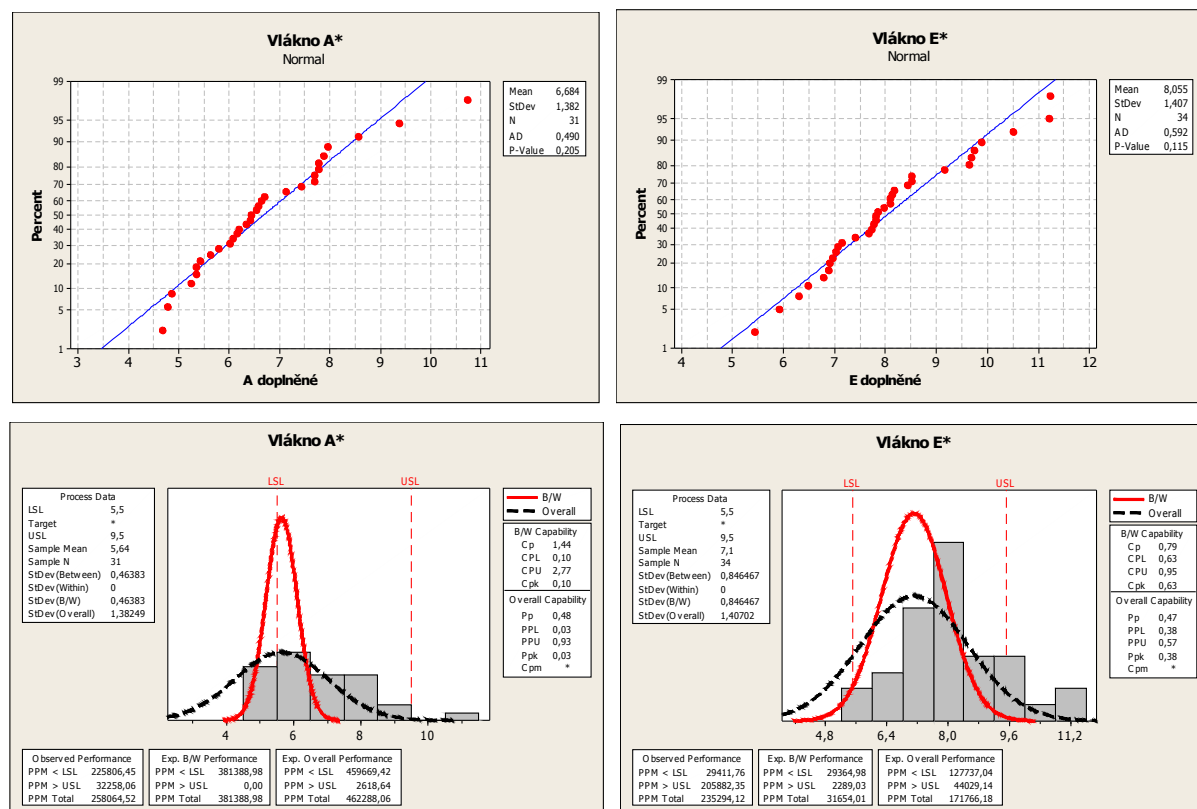
Obr. 5.23: Příčný řez svazkem vláken a) vlákno typ A – 0% PEN, b) vlákno typ C – 10% PEN, c) vlákno typ E

### **Ověření způsobilosti procesu – Indexy způsobilosti Cp a Cpk**

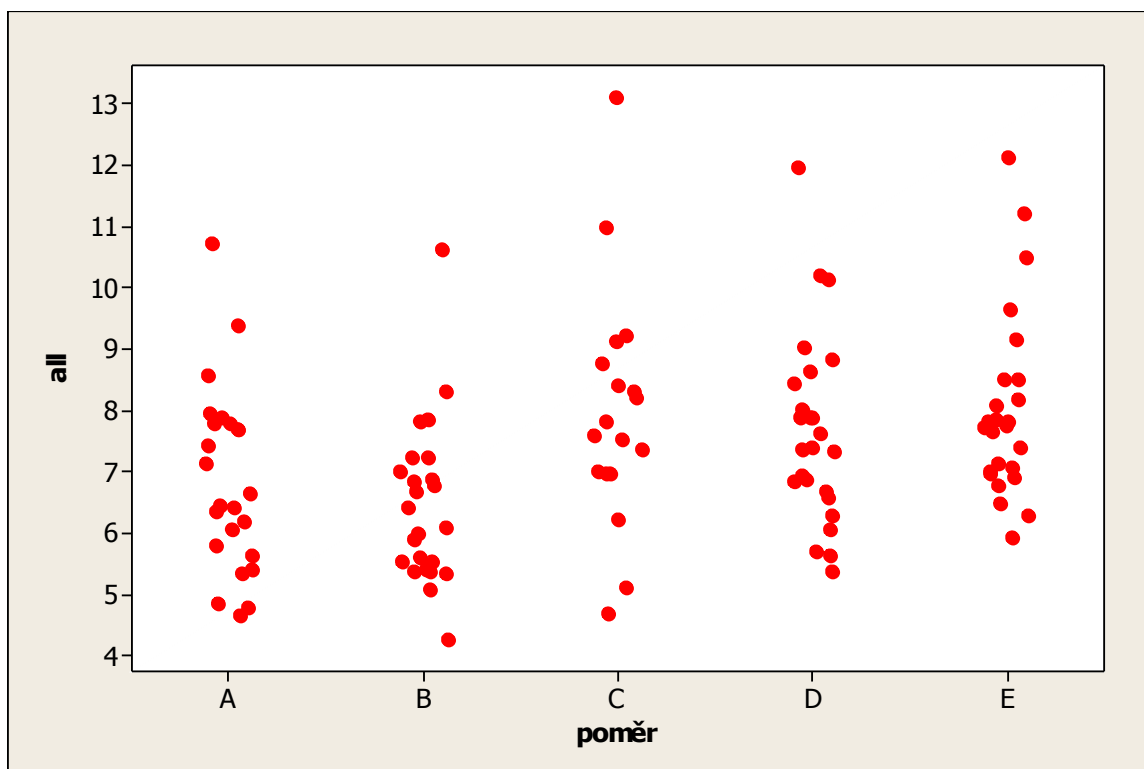
Dalším krokem v hodnocení výsledků měření bylo ověření způsobilosti procesu výroby zkoumaných vláken. Tato způsobilost byla ověřena na geometrické charakteristice vláken – jemnosti, kterou výrobce dokladoval ve své specifikaci. A vzhledem k tomu, že i zákazník označil jemnost jako jednu z vlastností, od které se odvíjí další postupy včetně zpracovatelských podmínek, byla tato vlastnost dále testována.

Tato vlastnost by měla mít co možná nejmenší variabilitu, tak aby co nejvíce odpovídala požadovaným parametrům dalšího zpracování.

V prvním kroku byly u naměřených hodnot zjištěny základní statistické charakteristiky a byl proveden test normality dat. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny na obrázku 5.24 a jsou doplněny grafickým záznamem rozložení pro jednotlivé hodnoty. Původní naměřené hodnoty byly ještě doplněny o další měření.



Obr. 5.24: Test normality, Způsobnost procesu u vláken typu A\* a E\* - výsledky



Obr. 5.25: Graf pro jednotlivé hodnoty jemností v závislosti na typu vlákna

Na obrázku číslo 5.25 je graf jednotlivých hodnot pro různé typy vláken a je zde vidět jejich rozložení, míra variability a jsou rozpoznatelné vybočující hodnoty u jednotlivých typů vláken. Za nejvýraznější je možné považovat rozložení dat u vlákna typu C, kde rozpětí naměřených hodnot se pohybuje od 4,69 až po 13,11 dtex, oproti tomu za vlákna s nejmenší variabilitou je možné považovat vlákna typu A, které jsou bez obsahu naftalenu.

Tabulka XXII: Základní statistické charakteristiky pro jednotlivé typy vláken

Var.	A	B	C	D	E
N	24	24	18	25	25
Střední hodnota	6,859	6,465	7,948	7,664	8,025
Směr.odchylka	1,503	1,339	1,954	1,557	1,514
Minimum	4,670	4,270	4,690	5,360	5,920
Q1	5,673	5,440	6,980	6,630	6,995
Median	6,540	6,250	7,715	7,390	7,760
Q3	7,780	7,165	8,855	8,540	8,520
Maximum	10,740	10,640	13,110	11,960	12,140

Ve všech případech výsledky Cp a Cpk neodpovídaly stabilnímu procesu. Konkrétní hodnoty pro jednotlivé typy vláken jsou v příloze číslo 1.

Za jeden z důvodů této nestability procesu výroby vláken bylo možné považovat, že měření jemnosti probíhalo ve velkém časovém odstupu a vlivem skladování mohlo dojít k určitým změnám na vzorcích, které mohly mít určitý vliv na zvýšení variability jemnosti a celkově na nestabilitu chování vláken. Avšak tento předpoklad vzhledem k charakteristice jemnosti nebyl potvrzen. Jako pravděpodobnou příčinu je možné stanovit konkrétní proces výroby vláken. Další možnou příčinou vysoké nestejnomyšlnosti jemností vláken může být jejich charakter, tedy to, že se jedná o vlákna nedloužená, a z tohoto důvodu je i jejich vzhled velmi proměnlivý a nestejnomyšlný, tak jako jejich chování a jejich vnitřní struktura.

Tato charakteristika má zásadní vliv na následné chování vláken, a to ať již při jejich vlastním zpracování, tak při jejich testování, kdy jednotlivé hodnoty jemností se pohybují v širokém intervalu a jsou i jednou z příčin vysoké variability hodnot u pevnosti a tažnosti.

Na základě těchto výsledků je možné poukázat na nevhodnost takového typu vláken pro výrobek, kdy zpracovatel požaduje konstantní hodnoty a to nejen pro jemnosti, ale i pro ostatní vlastnosti.

FMEA je dalším krokem k zefektivnění procesů a jedná se o způsob jak zabránit možným chybám a nedostatkům v dalším využívání a vývoji produktu. Ve své podstatě se zabývá vyhledáváním a hodnocením vad a jejich důsledků, přispívá ke zkracování doby vývoje produktu a ke zlepšení stávajících produktů a procesů.

Pro využití FMEA se využívá jednoduchý systém a jednotlivé možné kritické vstupy a kritické procesy jsou v ní popsány, ohodnoceny a navržena řešení, jak jim zabránit. Pro tento účel slouží jednoduchý formulář (tabulka XXIII).

Tabulka XXIII: FMEA procesu výroby vláken – analýza možných rizik při procesu výroby vláken v jednotlivých výrobních krocích

Process Step/Input	Potential Failure Mode	Potential Failure Effects	S E V	Potential Causes	O C C	Current Controls	D E T	R P N	Actions Recommended
výroba vláken - poměr komponent	- špatný poměr - chybějící komponenta - jiná komponenta	jiné vlastnosti než očekává zákazník - zhoršení, nedodržení požadavku	7						
výroba vláken - materiálové složení, vlastnosti komponent	příliš velké množství PEN / příliš malémnožství PEN ve vlákne	zhoršení požadovaných vlastností	7						
výroba vláken - způsob přípravy	nedodržení výrobního postupu	zhoršení požadovaných vlastností	7						
výroba vláken - okolní vlivy	nedodržení pracovních podmínek								
výroba kordů - jemnost vláken	vyšoká variabilita jemností	problémy při zpracování							
výroba kordů - způsob přípravy	nedodržení výrobního postupu								
výroba kordů - okolní vlivy	nedodržení pracovních podmínek								

Při zpracování tohoto projektu byly již na základě procesní mapy stanoveny kritické procesní kroky a jejich vstupy, většina těchto parametrů byla na základě provedených zkoušek a experimentů během projektu buď potvrzena, nebo vyvrácena. Ty, které byly potvrzeny, nebo jejich prověření nebylo možné uskutečnit, byly zařazeny do analýzy FMEA a byla snaha jejich nežádoucí dopad eliminovat pomocí nastavených nápravných opatření.

Jako celkově nejzávažnější parametr s přímým vlivem na výsledné vlastnosti a tedy i na finální výrobek, byl stanoven poměr naftalenu ve vlákne. Zde hraje významnou úlohu nejen změna mechanických a termických vlastností vlákna vlivem rostoucího poměru naftalenu ve vlákne, ale i rostoucí cena vlákna s vyšším obsahem této komponenty. Hlavním cílem této práce bylo stanovit jeho optimální množství nejen vzhledem k jedné charakteristice, ale ke všem výstupním parametrům.



## 6. ZÁVĚR

Jedním z cílů předkládané disertační práce bylo navrhnout a představit vhodný a efektivní postup pro vývoj nových produktů. Pro tuto studii byla zvolena vlákna od firmy Du Pont, která svým charakterem a vlastnostmi měla nahradit stávající vlákna určená k výztužení a zpevnění pryžových materiálů. K ověření jejich vhodnosti byla využita metodika Six Sigma.

Výrobce zkoumaných vláken deklaruje vlivem zavedení naftalenu do polymerního řetězce výrazné zlepšení mechanických vlastností, jako je odpor materiálu proti namáhání a rovněž zlepšení tepelných vlastností materiálu a to konkrétně zvýšení teploty zesklnění. Všechny tyto parametry uváděné výrobcem byly ověřeny. Z dosažených výsledků je možné vyvodit následující závěry.

Jedním z počátečních zjištění byla informace o srážlivosti vláken, která byla ověřována na počátku experimentu, kdy byly použity dvě odlišné metody – srážení ve vroucí vodě a srážení v horkém vzduchu. V obou případech bylo prokázáno, že se vzrůstajícím množstvím naftalenu v řetězci se srážlivost vláken zvyšuje. Tento jev je, vzhledem k požadavkům zákazníka, klasifikován jako velmi nežádoucí. Na základě naměřených dat a v závislosti na požadavcích zákazníka lze říci, že zastoupení naftalenu ve vláknech vyšší než 10 % se jeví jako nevhodné.

Dalším zjišťovaným parametrem byla jemnost vláken, kde na základě výsledků získaných z jednotlivých testů, je možné pokládat tuto vlastnost jako méně významnou. Ale ačkoliv jemnost vláken nebyla v provedených testech a experimentech vyhodnocena jako vlastnost s vysokou mírou vlivu na požadované vlastnosti, je její vliv v závislosti na ostatních charakteristikách hodnocen jako nezanedbatelný a její vysokou variabilitu lze klasifikovat jako vysoce nežádoucí pro daný účel použití a především pro další zpracování.

Jako jeden z nejdůležitějších vstupních parametrů byl vyhodnocen materiál, respektive materiálové složení vlákna, tedy množství naftalenu ve vláknech. Tento parametr se promítá do všech výsledných vlastností, má výrazný vliv nejen na mechanické, ale i na termické vlastnosti výsledného produktu. Vlastnosti PET/PEN vláken jsou ve velké míře závislé na množství PEN v řetězci a mají přímý vliv na zlepšení některých termických a mechanických vlastností vláken. Je známo, že nahrazení nebo zavedení 2,6 naftalenových jader na místo tereftalátových vede k přerušení tvorby krystalů, zvýšení hodnot  $T_g$  a snížení pohyblivosti

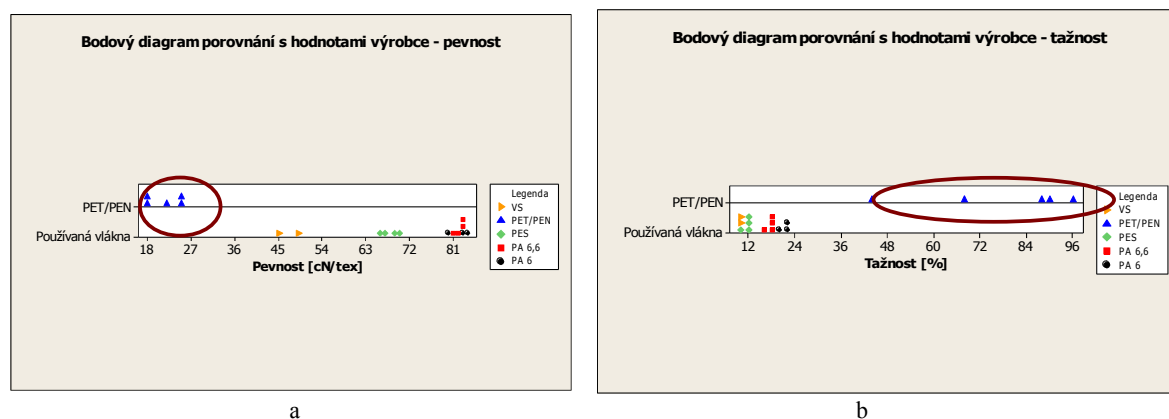
jednotlivých segmentů v amorfní fázi kopolymeru. Tato vlastnost je z velké části připisována geometrické struktuře buněk.

Naftalénová jádra jsou mnohem méně mobilní než tereftalátová a jsou i větší, takže pro pohyb mají méně prostoru. Z tohoto důvodu je v amorfní fázi za přítomnosti PEN méně volného objemu a pohyb jednotlivých segmentů je omezen. Při zahřívání okolo teploty 60°C dochází k možným pohybům tuhých naftalenových jader. Tyto pohyby mohou být dvojího druhu – první je pohyb naftalenových jader okolo hlavního řetězce a druhá varianta možného pohybu je sklouzávání jednotlivých jader po sobě.

Výsledky měření na aparatuře DSC potvrdily informace, které výrobce u vláken uváděl, že se zvyšujícím se podílem naftalenu v řetězci dochází k posunu teploty zesklenní k vyšším hodnotám. Naopak při zkoumání teploty tání  $T_m$  bylo zjištěno, že se vzrůstajícím množstvím naftalenového podílu v řetězci hodnota teploty tání klesá. Stejně tak se zmenšuje i velikost píku, respektive plocha pod křivkou. Z grafických záznamů měření je patrná skoková změna chování mezi vzorkem D a E.

Z naměřených hodnot lze usuzovat, že v případě zvyšujícího se podílu naftalenu v řetězci klesá krystalický podíl ve vláknech, tento jev je dobře pozorovatelný u všech měřících metod – pracovních programů.

Dle zjištěných mechanických charakteristik vlákna, tedy pevnosti a tažnosti lze říci, že hodnoty tažnosti vlákna se vzrůstajícím podílem naftalenu klesají. Tento trend je nejvíce patrný do 10% zastoupení naftalenu ve vláknech, dále již pokles není tak výrazný. Množství naftalenu v námi testovaných množstvích nemá na pevnost vláken významný vliv. Pro lepší představu, kde se pohybují hodnoty námi testovaných vláken a jaké hodnoty požadují zpracovatelé kordových výztuží slouží grafické znázornění na obrázku 6.1, v případě pevnosti se jedná o minimální požadované hodnoty a pro tažnost maximální.



Obr. 6.1: Porovnání požadovaných hodnot s naměřenými hodnotami a) pro pevnost vláken b) pro tažnost vláken

Na základě zjištěných výsledků se jako optimální vzhledem ke všem zkoumaným charakteristikám jeví poměr naftalenu ve vlákne okolo 10 %.

Vzhledem k dalšímu testování těchto vláken a pro požadované mechanické charakteristiky by bylo třeba provést vydloužení vláken dle určitého dloužícího poměru.

Jako zajímavý se jeví experiment s dloužícím poměrem vláken, kdy by bylo možné pomocí metod Six Sigma stanovit jeho optimální hodnotu pro daný výrobek a výrobní proces tak, aby náklady na experimentální část procesu vývoje byly co nejvíce eliminovány a výsledky měly co nejvyšší efekt s minimálními odchylkami od požadavků zákazníka a výrobek byl na trhu konkurence schopný. Bohužel za stávajících laboratorních podmínek není možné tento experiment s uspokojivým výsledkem provést. Byla by zde nutná hlubší spolupráce s výrobcem vláken, proto je možné pouze tento směr dalšího zkoumání doporučit.

Celkově lze říci, že na základě všech použitých metod a provedených měření, zkoumaná vlákna nejsou pro daný účel použití vhodná a pravděpodobnost jejich uplatnění za stávajících podmínek na trhu není příliš vysoká.

Je však možné konstatovat, že použití metod Six Sigma v této práci splnilo svůj účel a jejich další využití při vývoji nových typů vláken nebo rozvoji stávajících je přínosné a jejich využití má významný vliv na efektivitu a finanční náročnost výzkumu.

## **Použitá literatura:**

- [1] J. Militký a kol.,: Modifikovaná polyesterová vlákna, SNTL Praha, 1984
- [2] B. Košková, : Struktura a vlastnosti vláken, skripta VŠST Liberec, 1989
- [3] M. Jambrich, A. Pikler, I. Diačík, : Fyzika vlákien, Alfa Bratislava, 1998
- [4] A. Blažek, Š. Šutá, : Vlastnosti textilních vláken, Alfa Bratislava, 1982
- [5] R. Hladík a kol., : Textilní vlákna, SNTL Praha, 1970
- [6] O. Pajgrt, B. Reichstadter a kol., : Polyesterová vlákna a jejich vlastnosti a textilní zpracování, SNTL Praha, 1973
- [7] J. Militký a kol., : Textilní vlákna, skripta TU Liberec, 1995
- [8] W. Holzmüller, K. Altenburg, : Fyzika polymerů, SNTL Praha, 1966
- [9] Saleh Y.S., Jabarin A.: Glass transition and melting of PET/PEN blends, J. Appl. Polym. Sci.81 , 11 (2001)
- [10] P. Vondráček a kol., : Metody studia a charakterizace struktury polymerů, skripta VŠCHT Praha, 1991
- [11] J. Viroš a kol., : Vybrané experimentální metody studia polymerů, Edice MMM, Praha, 1973
- [12] M. Pospíšil, : Instrumentální metody výzkumu a analýzy, skripta ČVUT, Praha, 1993
- [13] Firemní literatura fa. Perkin - Elmer
- [14] Firemní literatura fa. R.M.I.
- [15] E. Molíková, : Konstrukční plasty a kompozity, skripta VŠCHT, Praha, 2004
- [16] B. Meissner, V. Zilvar, : Fyzika polymerů, SNTL Praha, 1987
- [17] Rheometric Scientific, Understanding rheological testing, companion brochure, NJ, 1997
- [18] J. Vaníček, M. Berka, : Rozdíly v termickém chování různě orientovaných polyamidových a polyesterových vláken, Terminal '79, sborník, 1979
- [19] J. Vaníček, M. Berka, : Vliv tepelné historie nedlouženého polyethylentereftalátového vlákna na předorientaci a dloužení, Chemická vlákna, 1974
- [20] J. Vaníček, : Termická analýza a izotermní ohřev polyesterových vláken, 14th Pratur Microsymposia on Macromolecules, Praha, 1974
- [21] J. Militký, M. Maršálková, A. P. Aneja, : Melting point and glass transition of PET/PEN fibres, Strutex Liberec, 2002
- [22] Ch. Klingshirn, : Thermische Effekte bei Kunststoffgleitlagern, Ingenieur – Werkstoffe Köln, 2006
- [23] Mann David: Creating a Lean Culture - Tools To Sustain Lean Conversions Taylor & Francis Inc (United States), 2005
- [24] Jeffrey K. Liker, Michael Hoseus, Center for Quality People and Organizations, The Toyota Way, ISBN, 2007
- [25] DFSS Workbook – firemní literatura fy. Honeywell, Phoenix, 2007
- [26] DMAIC Workbook – firemní literatura fy. Honeywell, Phoenix, 2008
- [27] Pojmy techniky jakosti – firemní literatura fy. Bosch, Stuttgart, 2000
- [28] SPC – Statistical process Control, studijní material Delta Consulting, Praha, 1999
- [29] J. Novotný, P. Černohorský, : Plastics polymers – workshop, firemní literatura Bosch Group, české Budějovice, 2000
- [30] Manuál k aparatuře TMA CX03RA - T

## **7. SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha č. 1 naměřené hodnoty a grafy z aparatury Vybrodin / Vibroskop 400

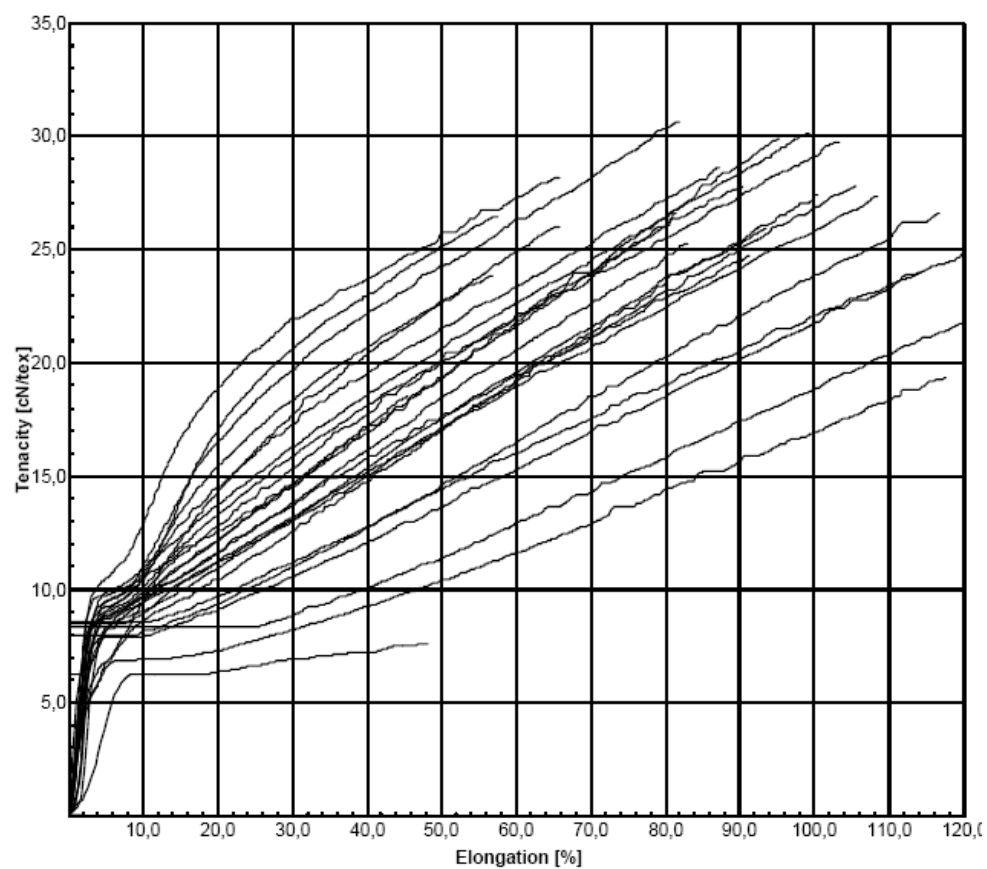
Příloha č. 2 vybrané grafy z měření na DMA

Příloha č. 3 vybraná část vyhodnocených grafů z DSC

## Příloha č.1

Tab. 1 Naměřené hodnoty jemnosti, pevnosti a tažnosti na přístroji Vibroskop/ Vibrodin 400 – vlákno A

No.	Titer dtex	Force cN	Elong. %	Ten. cN/tex	Ten/ 10% cN/tex	YM 1% cN/tex	YM 1% cN/dtex	YM 1% g/den
1	5,63	14,19	83,10	25,20	9,62	337,48	33,75	38,22
2	6,41	0,01	1,70	0,02	0,00	1,56	0,16	0,18
3	6,41	17,52	108,60	27,33	9,44	459,70	45,97	52,07
4	7,13	18,47	93,60	25,90	9,02	249,93	24,99	28,31
5	6,07	17,37	87,30	28,62	10,52	302,31	30,23	34,24
6	7,78	20,88	133,70	26,84	7,90	199,23	19,92	22,57
7	6,20	16,41	57,50	26,47	10,42	177,42	17,74	20,10
8	5,35	9,89	45,50	18,49	9,69	292,42	29,24	33,12
9	7,69	16,00	129,20	20,81	6,89	188,30	18,83	21,33
10	7,88	18,79	56,80	23,85	10,70	86,93	8,69	9,85
11	6,44	19,72	81,80	30,62	11,02	254,66	25,47	28,84
12	7,69	23,14	99,30	30,09	10,90	64,76	6,48	7,33
13	5,42	14,10	65,70	26,01	9,40	300,74	30,07	34,06
14	7,95	23,65	103,30	29,75	10,08	202,36	20,24	22,92
15	4,67	13,94	95,30	29,85	10,51	390,79	39,08	44,26
16	7,78	21,59	105,60	27,75	8,93	148,38	14,84	16,81
17	8,57	6,51	48,20	7,60	6,25	45,74	4,57	5,18
18	4,85	13,67	65,80	28,19	12,90	379,79	37,98	43,02
19	5,80	14,49	121,20	24,98	7,74	77,35	7,74	8,76
20	9,38	20,56	121,70	21,92	3,33	33,35	3,33	3,78
21	4,77	12,68	81,50	26,58	9,71	270,44	27,04	30,63
22	7,44	20,69	90,40	27,81	9,90	58,69	5,87	6,65
23	6,64	18,22	100,40	27,44	8,61	210,41	21,04	23,83
24	6,34	16,85	116,70	26,58	8,14	103,45	10,34	11,72
25	10,74	26,54	91,30	24,71	9,39	31,35	3,13	3,55
<hr/>								
Average :	6,84	16,64	87,41	24,54	8,84	194,70	19,47	22,05
Std.dev. :	1,47	5,62	30,29	6,95	2,62	127,83	12,78	14,48
CV% :	21,55	33,81	34,66	28,31	29,61	65,66	65,66	65,65
Maximum :	10,74	26,54	133,70	30,62	12,90	459,70	45,97	52,07
Minimum :	4,67	0,01	1,70	0,02	0,00	1,56	0,16	0,18
Span width :	6,07	26,53	132,00	30,60	12,90	458,14	45,81	51,89
Confid- :	6,22	14,28	74,74	21,63	7,75	141,27	14,13	16,00
Intervall :	7,46	18,99	100,07	27,44	9,93	248,14	24,81	28,11

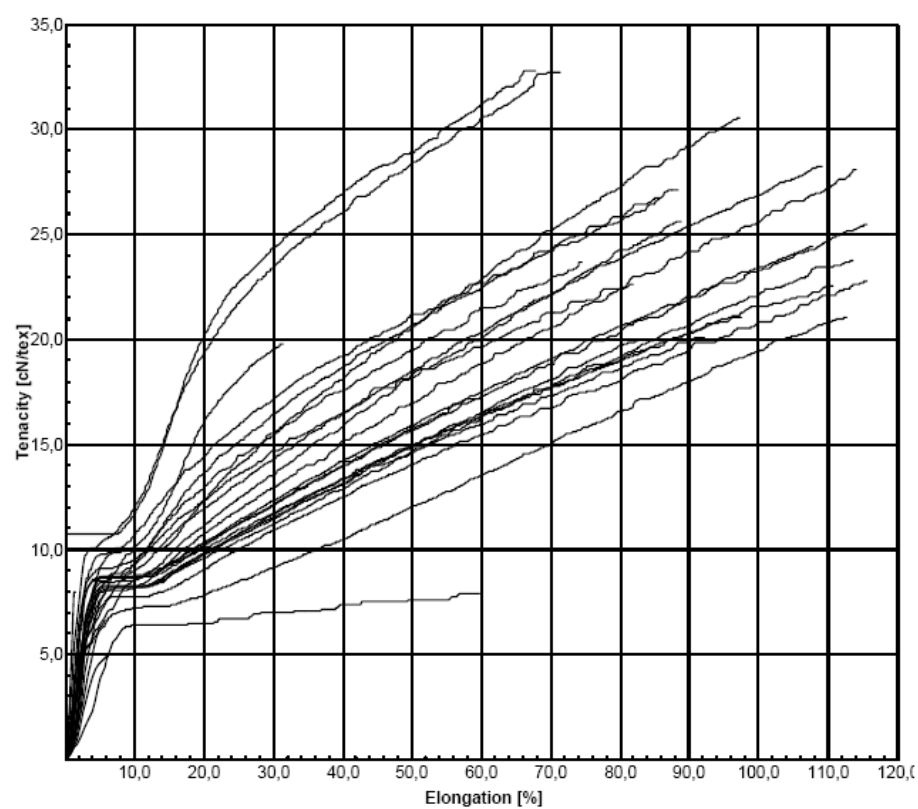


Obr.1 Tahové křivky – vlákno typ A

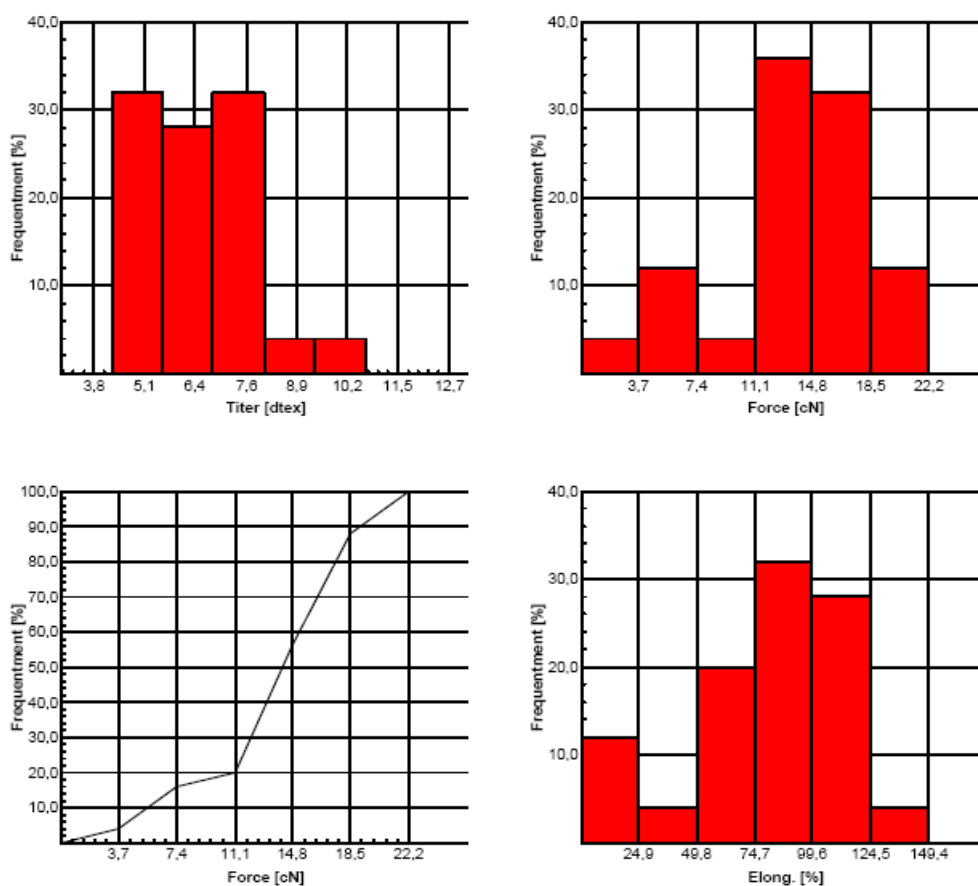
Tab. 2 Naměřené hodnoty jemnosti, pevnosti a tažnosti na přístroji Vibroskop/ Vibrodin 400 – vlákno B

No.	Titer dtex	Force cN	Elong. %	Ten. cN/tex	Ten/ 10% cN/tex	YM 1% cN/tex	YM 1% cN/dtex	YM 1% g/den
1	8,30	16,62	83,50	20,02	8,23	86,02	8,60	9,74
2	5,33	14,43	88,30	27,07	9,51	298,31	29,83	33,79
3	5,41	15,29	109,20	28,26	8,98	182,99	18,30	20,73
4	6,41	15,20	113,60	23,71	8,17	146,02	14,60	16,54
5	6,69	16,35	107,90	24,44	8,18	39,16	3,92	4,44
6	6,09	12,84	97,60	21,08	8,74	147,13	14,71	16,66
7	10,64	5,31	10,60	4,99	4,99	45,11	4,51	5,11
8	5,61	11,81	112,70	21,05	7,18	149,38	14,94	16,92
9	7,86	6,21	59,80	7,90	6,36	47,92	4,79	5,43
10	7,25	18,83	118,90	25,97	8,53	113,10	11,31	12,81
11	7,00	15,80	110,70	22,57	8,20	62,57	6,26	7,09
12	6,84	16,57	125,90	24,23	7,76	60,23	6,02	6,82
13	6,87	5,46	1,40	7,95	0,00	542,46	54,25	61,44
14	6,87	11,80	59,30	17,18	8,56	163,90	16,39	18,56
15	5,37	14,30	85,80	26,63	10,69	134,54	13,45	15,24
16	5,53	10,92	31,40	19,75	10,14	91,86	9,19	10,40
17	6,77	13,60	92,10	20,09	8,15	65,48	6,55	7,42
18	5,36	3,54	5,90	6,60	0,00	97,01	9,70	10,99
19	7,83	22,00	114,10	28,10	8,72	86,85	8,68	9,84
20	7,22	22,06	97,30	30,55	9,89	159,83	15,98	18,10
21	5,89	13,33	82,00	22,63	9,29	126,99	12,70	14,38
22	4,27	13,98	71,30	32,74	12,01	416,28	41,63	47,15
23	6,00	15,39	88,80	25,65	8,65	275,00	27,50	31,15
24	5,09	16,71	67,80	32,83	11,70	141,66	14,17	16,04
25	5,53	13,11	74,50	23,71	9,29	219,71	21,97	24,89
Average :	6,48	13,66	80,42	21,83	8,08	155,98	15,60	17,67
Std.dev. :	1,31	4,68	35,61	7,73	2,85	119,19	11,92	13,50
CV% :	20,26	34,23	44,29	35,43	35,23	76,41	76,42	76,41
Maximum :	10,64	22,06	125,90	32,83	12,01	542,46	54,25	61,44
Minimum :	4,27	3,54	1,40	4,99	0,00	39,16	3,92	4,44
Span width :	6,37	18,52	124,50	27,84	12,01	503,30	50,33	57,00
Confid- :	5,93	11,70	65,53	18,60	6,89	106,16	10,62	12,02
Intervall :	7,03	15,61	95,30	25,06	9,27	205,80	20,58	23,31



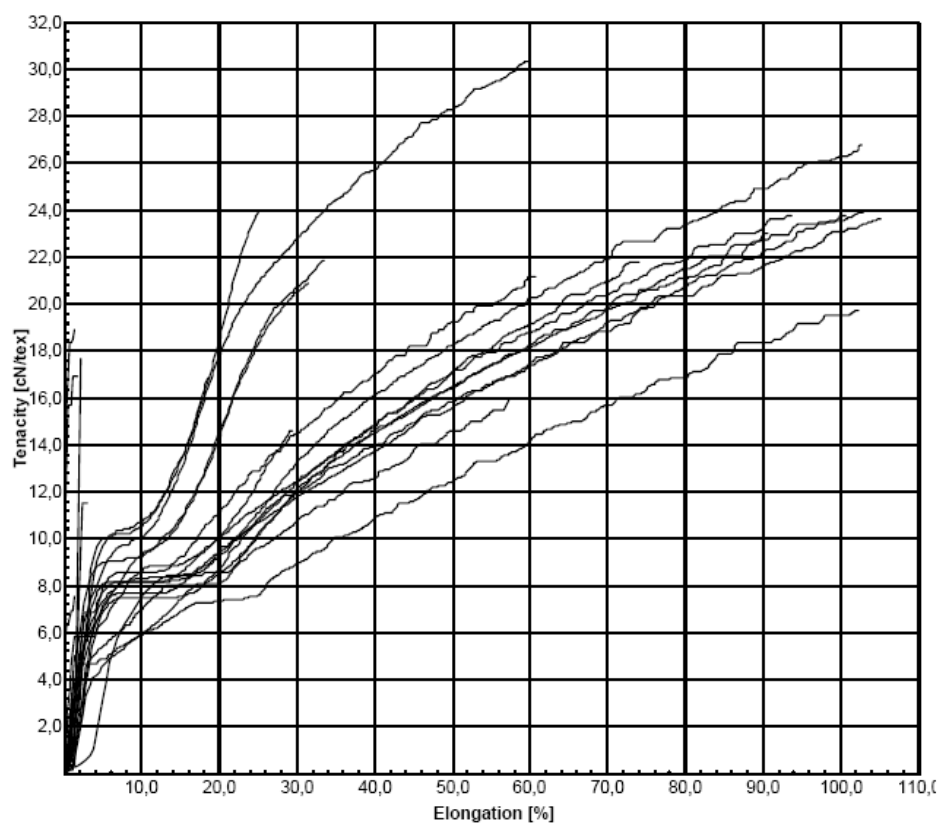


Obr. 2 Tahové křivky – vlákno typ B

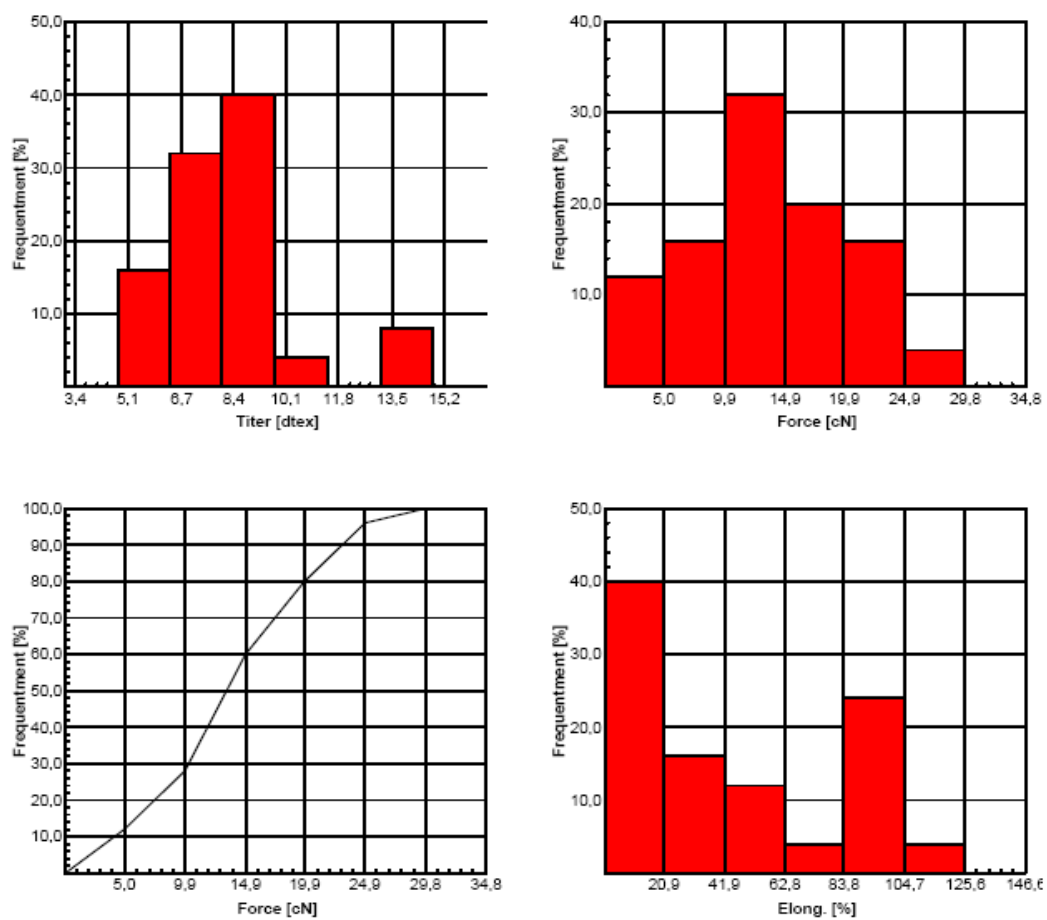


Obr. 3 Hustota jemnosti, pevnosti a tažnosti a křivka závislosti pevnosti na tažnosti – vlákno B  
 Tab.2 Naměřené hodnoty jemnosti, pevnosti a tažnosti na přístroji Vibroskop/ Vibrodin 400 – vlákno C

No.	Titer dtex	Force cN	Elong. %	Ten. cN/tex	Ten/ 10% cN/tex	YM 1% cN/tex	YM 1% cN/dtex	YM 1% g/den
1	5,12	9,04	2,10	17,66	0,00	235,03	23,50	26,62
2	5,12	10,68	31,50	20,86	9,34	243,36	24,34	27,56
3	6,22	14,32	90,60	23,02	8,15	155,41	15,54	17,60
4	8,21	19,68	25,40	23,97	10,75	98,66	9,87	11,17
5	9,22	1,07	1,10	1,16	0,00	87,31	8,73	9,89
6	9,22	20,07	74,00	21,77	5,93	33,41	3,34	3,78
7	9,14	21,87	102,90	23,93	7,48	61,49	6,15	6,96
8	8,30	2,64	0,90	3,18	0,00	0,00	0,00	0,00
9	8,30	19,74	100,60	23,78	7,67	190,36	19,04	21,56
10	7,38	22,36	60,00	30,30	10,02	284,55	28,46	32,23
11	7,01	18,77	102,80	26,78	8,19	200,29	20,03	22,68
12	6,98	14,75	60,70	21,13	8,63	496,06	49,61	56,19
13	7,82	13,19	18,70	16,87	10,54	14,07	1,41	1,59
14	10,98	25,92	105,10	23,61	8,30	114,39	11,44	12,96
15	8,40	16,56	102,30	19,71	5,93	177,38	17,74	20,09
16	7,61	14,37	1,30	18,88	0,00	1 843,63	184,36	208,81
17	7,61	18,06	93,80	23,73	7,00	35,84	3,58	4,06
18	13,11	3,40	0,60	2,59	0,00	0,00	0,00	0,00
19	13,11	20,89	57,50	15,93	7,51	23,65	2,36	2,68
20	7,52	8,68	2,90	11,54	0,00	117,02	11,70	13,25
21	6,98	10,20	29,40	14,61	8,60	81,18	8,12	9,20
22	4,69	10,23	33,40	21,81	9,23	312,58	31,26	35,40
23	8,76	5,77	0,40	6,59	0,00	0,00	0,00	0,00
24	8,76	6,62	1,30	7,56	0,00	696,35	69,63	78,87
25	8,76	14,84	1,80	16,94	0,00	1 632,99	163,30	184,96
<hr/>								
Average :	8,17	13,75	44,04	17,52	5,33	285,40	28,54	32,32
Std.dev. :	2,06	6,75	41,51	7,92	4,23	467,40	46,74	52,94
CV% :	25,16	49,09	94,25	45,23	79,44	163,77	163,77	163,77
Maximum :	13,11	25,92	105,10	30,30	10,75	1 843,63	184,36	208,81
Minimum :	4,69	1,07	0,40	1,16	0,00	0,00	0,00	0,00
Span width :	8,42	24,85	104,70	29,14	10,75	1 843,63	184,36	208,81
Confid- :	7,31	10,93	26,69	14,20	3,56	90,03	9,00	10,20
Intervall :	9,03	16,57	61,40	20,83	7,10	480,77	48,08	54,45

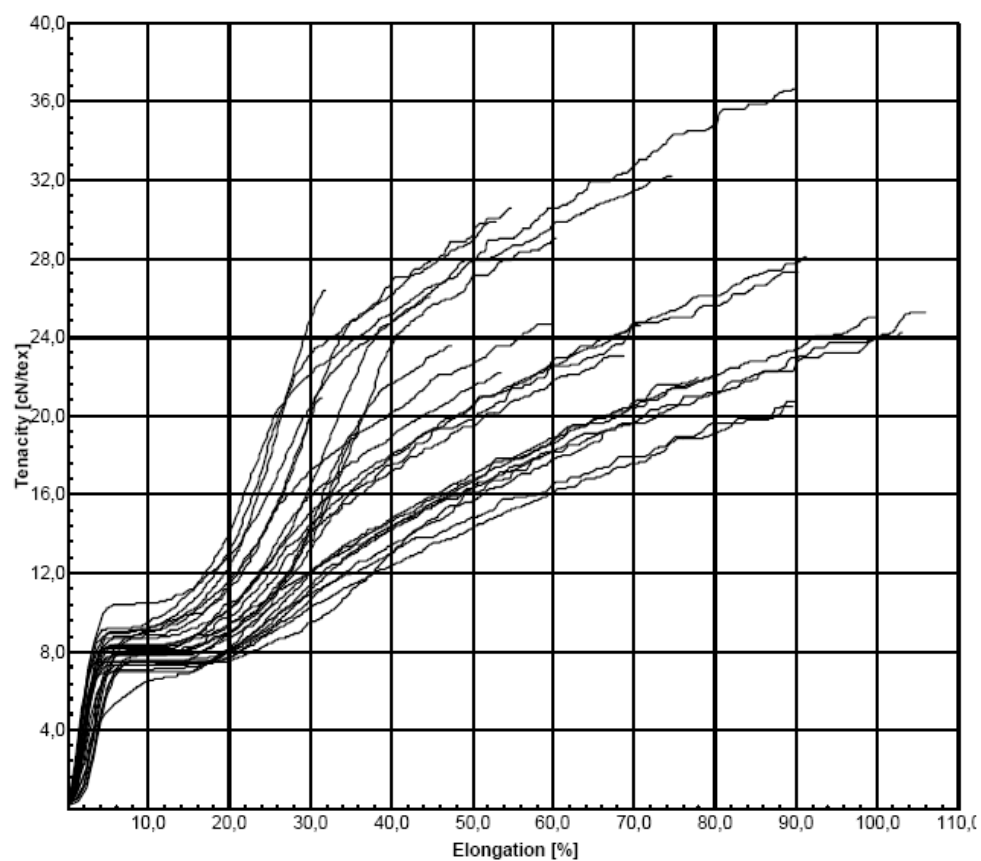


Obr. 4 Tahové křivky – vlákno typ C

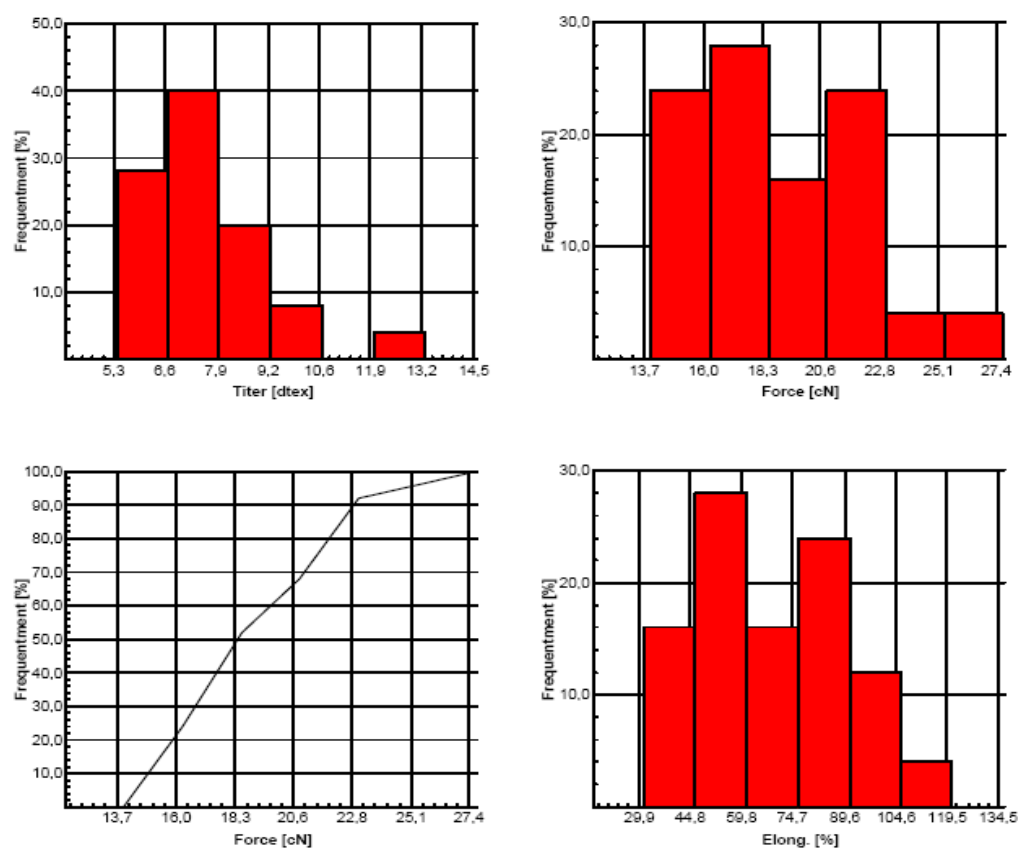


Obr. 5 Hustota jemnosti, pevnosti a tažnosti a křivka závislosti pevnosti na tažnosti – vlákno C  
 Tab.3 Naměřené hodnoty jemnosti, pevnosti a tažnosti na přístroji Vibroskop/ Vibrodin 400 – vlákno D

No.	Titer dtex	Force cN	Elong. %	Ten. cN/tex	Ten/ 10% cN/tex	YM 1% cN/tex	YM 1% cN/dtex	YM 1% g/den
1	6,05	22,15	89,80	36,61	10,48	168,93	16,89	19,13
2	8,83	16,87	35,90	19,11	6,51	89,69	8,97	10,16
3	6,94	18,06	44,70	26,02	8,67	70,03	7,00	7,93
4	6,67	13,96	31,40	20,93	9,06	82,16	8,22	9,31
5	8,01	18,86	47,50	23,55	7,82	55,18	5,52	6,25
6	7,88	19,91	106,10	25,27	7,35	86,55	8,65	9,80
7	6,88	21,02	54,80	30,55	9,15	95,93	9,59	10,87
8	11,96	21,36	58,50	17,86	7,46	32,19	3,22	3,65
9	7,39	14,18	66,30	19,19	7,32	127,80	12,78	14,48
10	6,59	17,38	31,90	26,37	8,98	108,31	10,83	12,27
11	10,21	21,14	89,80	20,71	6,93	136,63	13,66	15,48
12	9,02	25,31	91,30	28,06	8,04	45,23	4,52	5,12
13	5,62	16,77	53,00	29,84	9,19	207,47	20,75	23,50
14	6,86	15,04	80,00	21,92	7,08	98,54	9,85	11,16
15	8,64	18,93	78,00	21,91	7,60	48,61	4,86	5,51
16	10,15	25,38	99,80	25,00	7,79	74,09	7,41	8,39
17	8,44	19,41	68,80	23,00	7,93	85,31	8,53	9,66
18	7,34	18,06	70,80	24,60	8,35	76,02	7,60	8,61
19	7,62	16,88	53,50	22,15	8,31	115,16	11,52	13,04
20	5,71	14,08	59,80	24,66	8,81	213,31	21,33	24,16
21	7,88	16,10	89,60	20,43	7,45	144,92	14,49	16,41
22	5,36	17,27	74,60	32,22	9,48	211,99	21,20	24,01
23	6,28	15,21	103,10	24,22	7,50	265,22	26,52	30,04
24	7,90	21,55	90,30	27,28	8,20	188,19	18,82	21,31
25	7,37	21,41	60,30	29,05	8,28	96,07	9,61	10,88
Average :	7,66	18,65	69,18	24,82	8,15	116,94	11,69	13,25
Std.dev. :	1,56	3,21	22,25	4,49	0,92	60,99	6,10	6,91
CV% :	20,31	17,22	32,16	18,09	11,27	52,15	52,15	52,15
Maximum :	11,96	25,38	106,10	36,61	10,48	265,22	26,52	30,04
Minimum :	5,36	13,96	31,40	17,86	6,51	32,19	3,22	3,65
Span width :	6,60	11,42	74,70	18,75	3,97	233,03	23,30	26,39
Confid- :	7,01	17,31	59,88	22,94	7,77	91,45	9,14	10,36
Intervall :	8,31	19,99	78,48	26,70	8,53	142,43	14,24	16,13



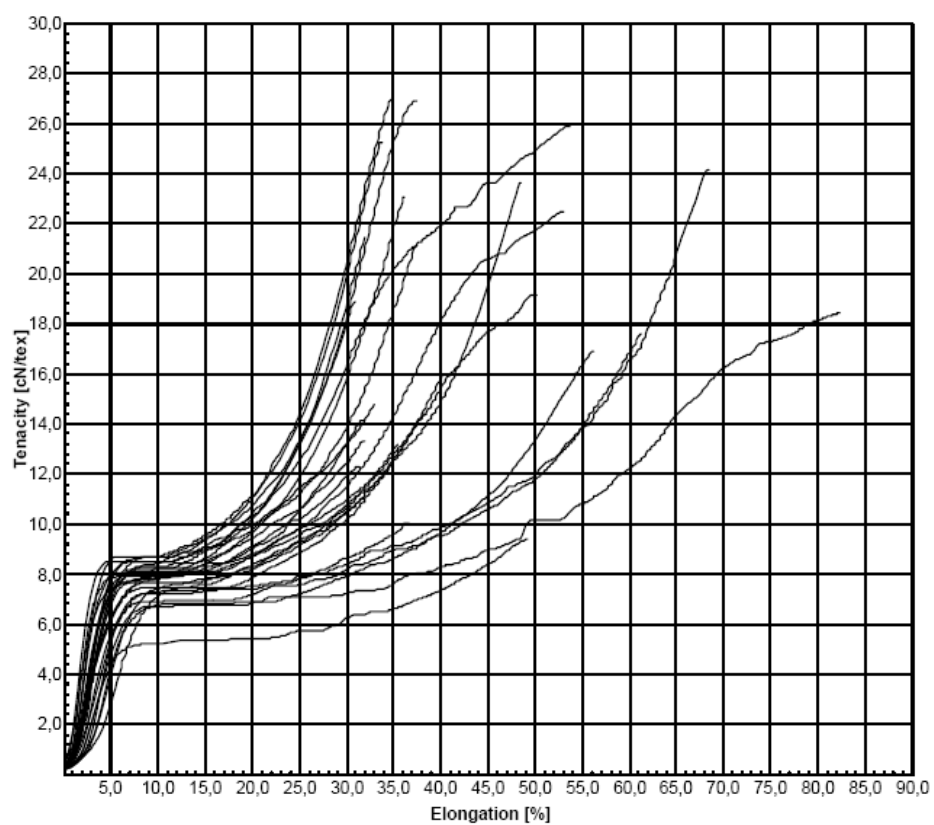
Obr. 6 Tahové křivky – vlákno typ D



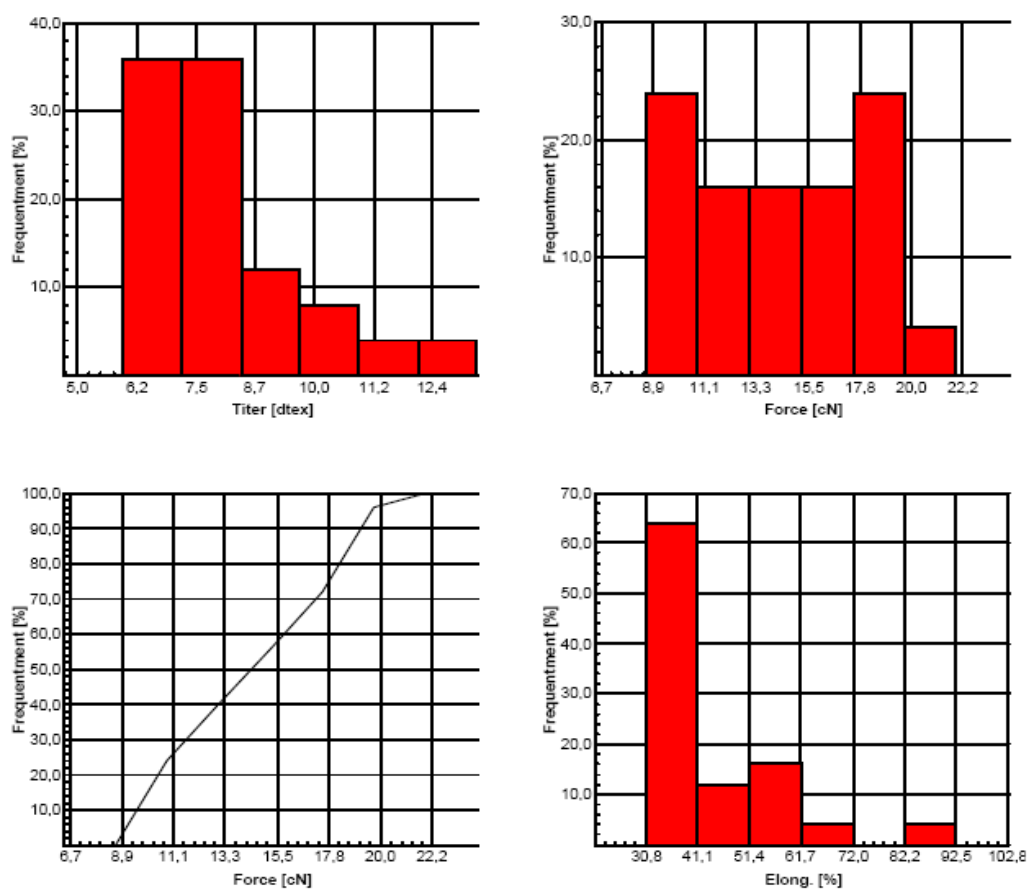
Obr. 7 Hustota jemnosti, pevnosti a tažnosti a křivka závislosti pevnosti na tažnosti – vlákno D  
 Tab. 5 Naměřené hodnoty jemnosti, pevnosti a tažnosti na přístroji Vibroskop/ Vibrodin 400 – vlákno E



No.	Titer dtex	Force cN	Elong. %	Ten. cN/tex	Ten/ 10% cN/tex	YM 1% cN/tex	YM 1% cN/dtex	YM 1% g/den
1	7,76	16,39	37,50	21,12	8,47	68,04	6,80	7,71
2	6,30	11,90	30,90	18,89	8,71	120,32	12,03	13,63
3	11,22	18,92	56,20	16,86	6,76	39,04	3,90	4,42
4	7,02	10,09	38,40	14,37	8,23	67,24	6,72	7,62
5	7,81	19,69	33,70	25,21	8,42	58,13	5,81	6,58
6	6,97	16,47	48,50	23,63	7,93	89,81	8,98	10,17
7	6,48	13,90	32,00	21,45	7,85	97,22	9,72	11,01
8	7,66	17,63	36,20	23,02	7,81	66,32	6,63	7,51
9	7,72	13,56	61,30	17,56	7,30	67,88	6,79	7,69
10	9,16	9,21	36,70	10,05	6,92	47,60	4,76	5,39
11	7,15	19,21	37,40	26,87	8,22	80,28	8,03	9,09
12	10,51	16,67	40,20	15,86	7,22	35,01	3,50	3,97
13	5,92	14,30	68,50	24,16	7,48	103,72	10,37	11,75
14	7,85	11,58	33,00	14,75	8,70	74,31	7,43	8,42
15	6,91	17,89	53,70	25,89	8,52	195,37	19,54	22,13
16	8,52	12,05	31,70	14,14	8,09	90,67	9,07	10,27
17	7,06	19,04	34,90	26,97	8,70	73,37	7,34	8,31
18	8,52	16,31	50,20	19,14	7,66	175,76	17,58	19,91
19	12,14	11,39	49,20	9,38	5,25	35,42	3,54	4,01
20	7,41	9,84	31,90	13,28	8,30	81,24	8,12	9,20
21	8,09	9,95	31,40	12,30	7,81	61,96	6,20	7,02
22	6,78	15,24	53,00	22,48	7,89	122,05	12,21	13,82
23	8,18	10,76	35,50	13,15	7,43	46,45	4,65	5,26
24	7,81	8,59	31,70	11,00	7,12	40,20	4,02	4,55
25	9,67	17,80	82,30	18,41	6,70	44,21	4,42	5,01
Average :	8,02	14,34	43,04	18,40	7,74	79,26	7,93	8,98
Std.dev. :	1,51	3,58	13,39	5,47	0,80	40,40	4,04	4,58
CV% :	18,87	24,98	31,12	29,72	10,32	50,97	50,99	50,98
Maximum :	12,14	19,69	82,30	26,97	8,71	195,37	19,54	22,13
Minimum :	5,92	8,59	30,90	9,38	5,25	35,01	3,50	3,97
Span width :	6,22	11,10	51,40	17,59	3,46	160,36	16,04	18,16
Confid- :	7,39	12,84	37,44	16,11	7,41	62,38	6,24	7,06
Intervall :	8,66	15,83	48,64	20,68	8,07	96,15	9,62	10,89

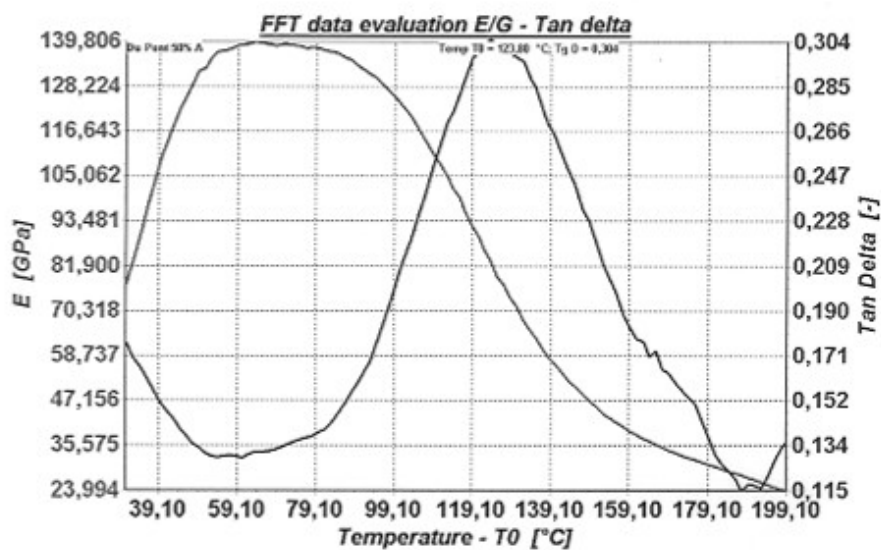


Obr. 8 Tahové křivky – vlákno E

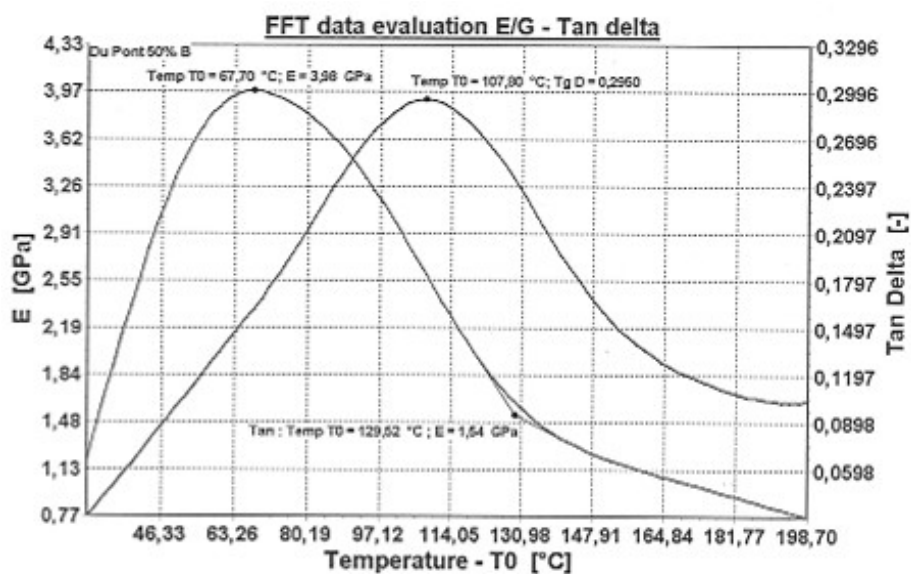


Obr. 9 Hustota jemnosti, pevnosti a tažnosti a křivka závislosti pevnosti na tažnosti – vlákno E

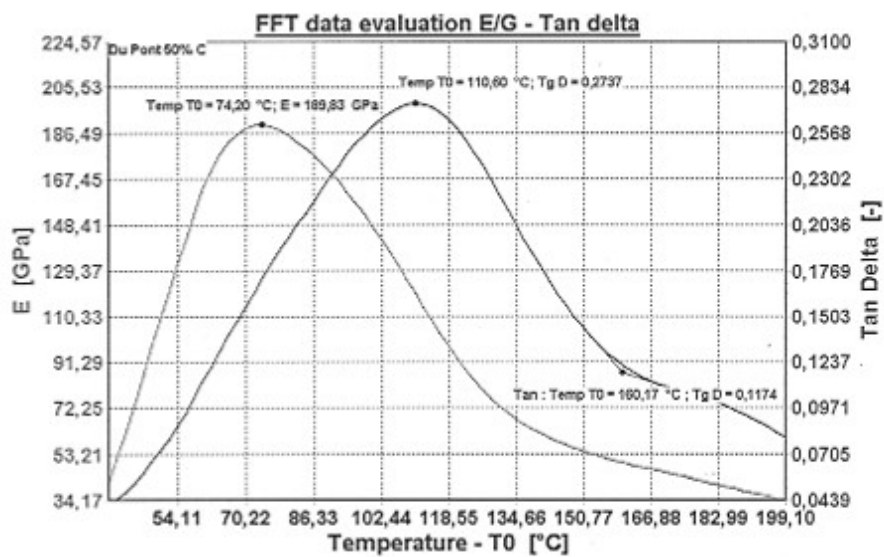
Příloha č.2



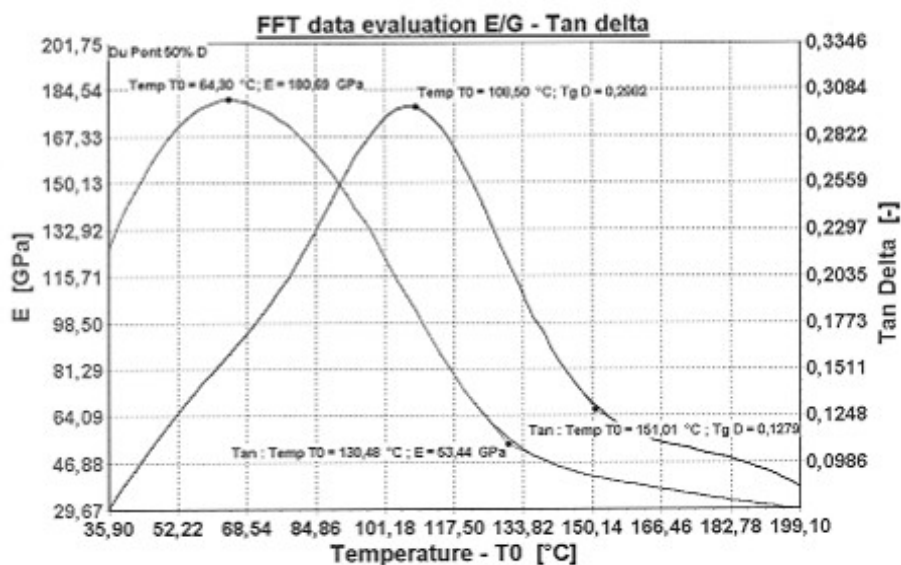
Obr. 10 Závislost dynamického modulu pružnosti a ztrátového činitele na teplotě – vlákno A



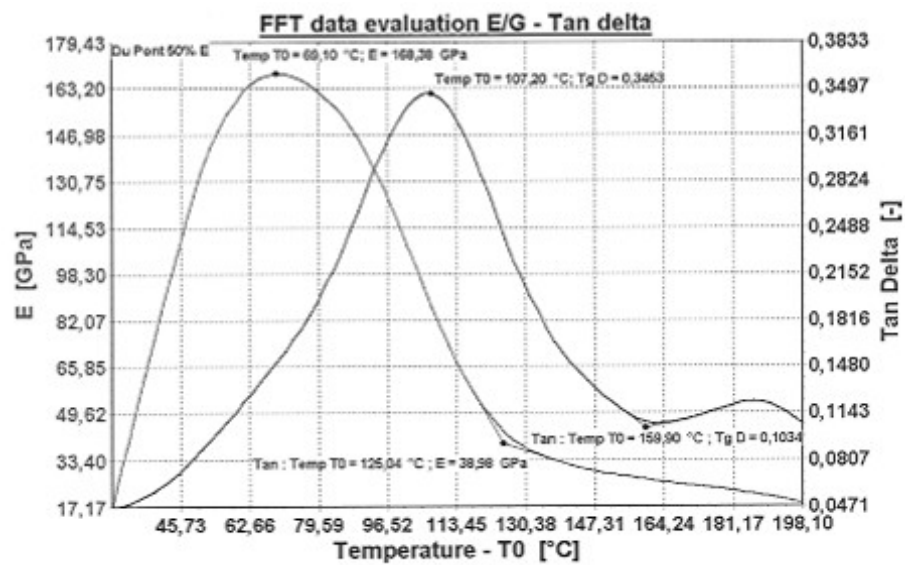
Obr. 11 Závislost dynamického modulu pružnosti a ztrátového činitele na teplotě – vlákno B



Obr. 12 Závislost dynamického modulu pružnosti a ztrátového činitele na teplotě – vlákno C

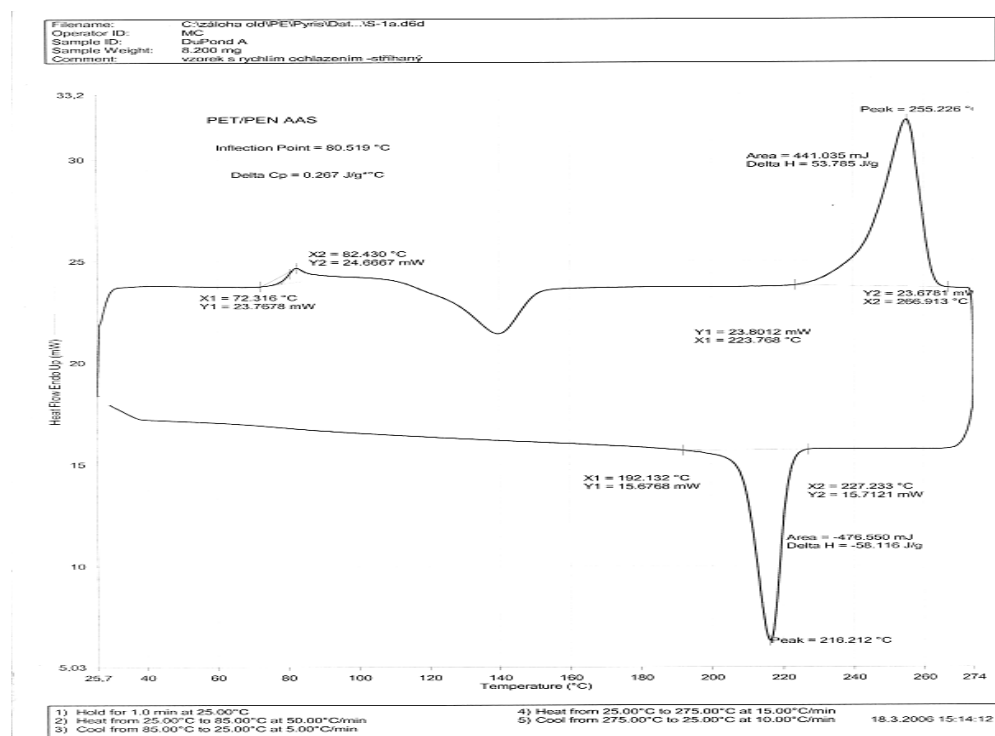


Obr. 13 Závislost dynamického modulu pružnosti a ztrátového činitele na teplotě – vlákno D

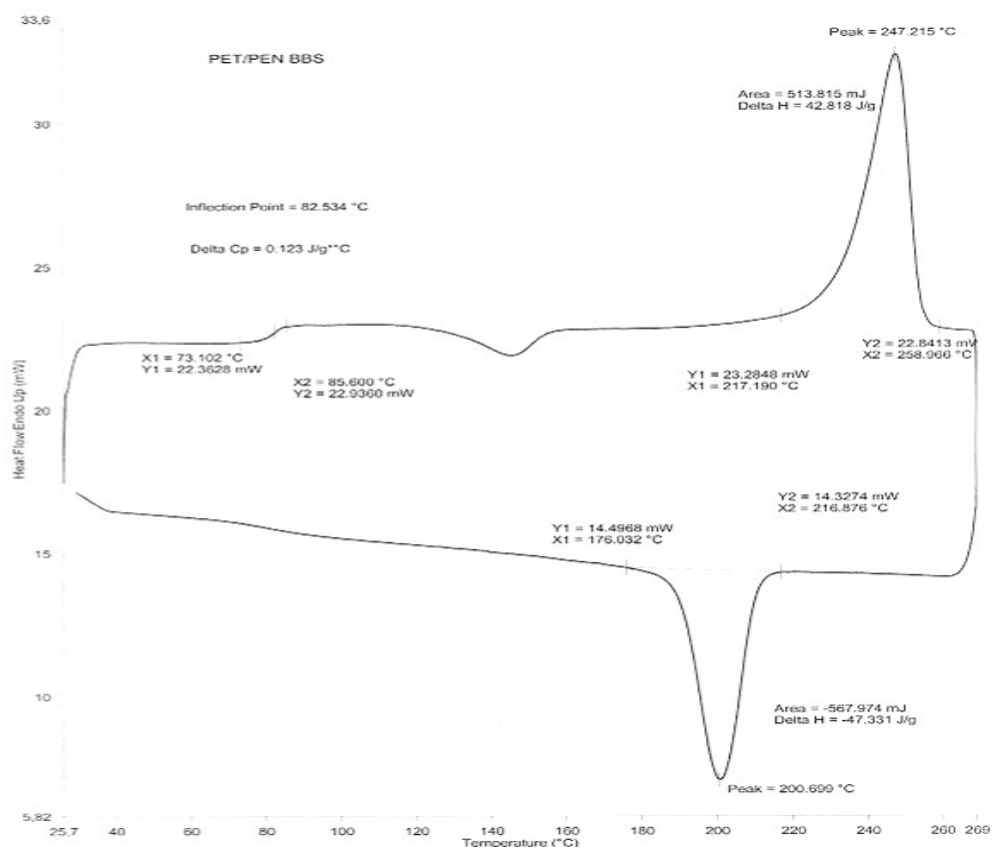


Obr. 14 Závislost dynamického modulu pružnosti a ztrátového činitele na teplotě – vlákno E

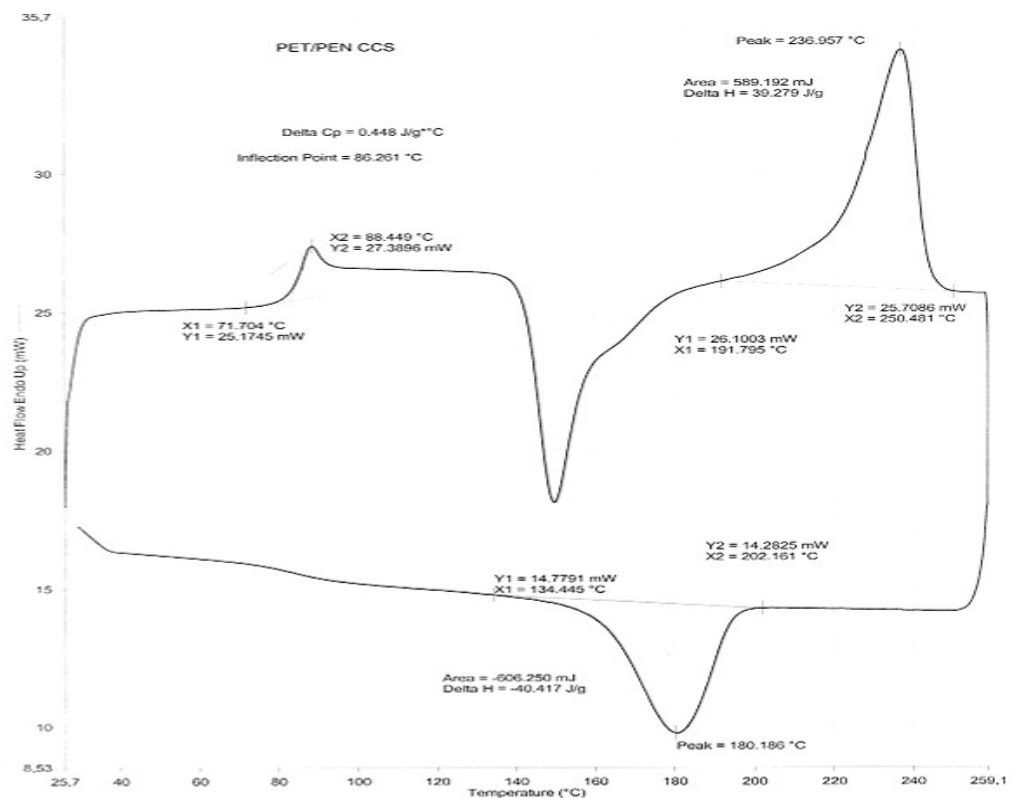
### Příloha č.3



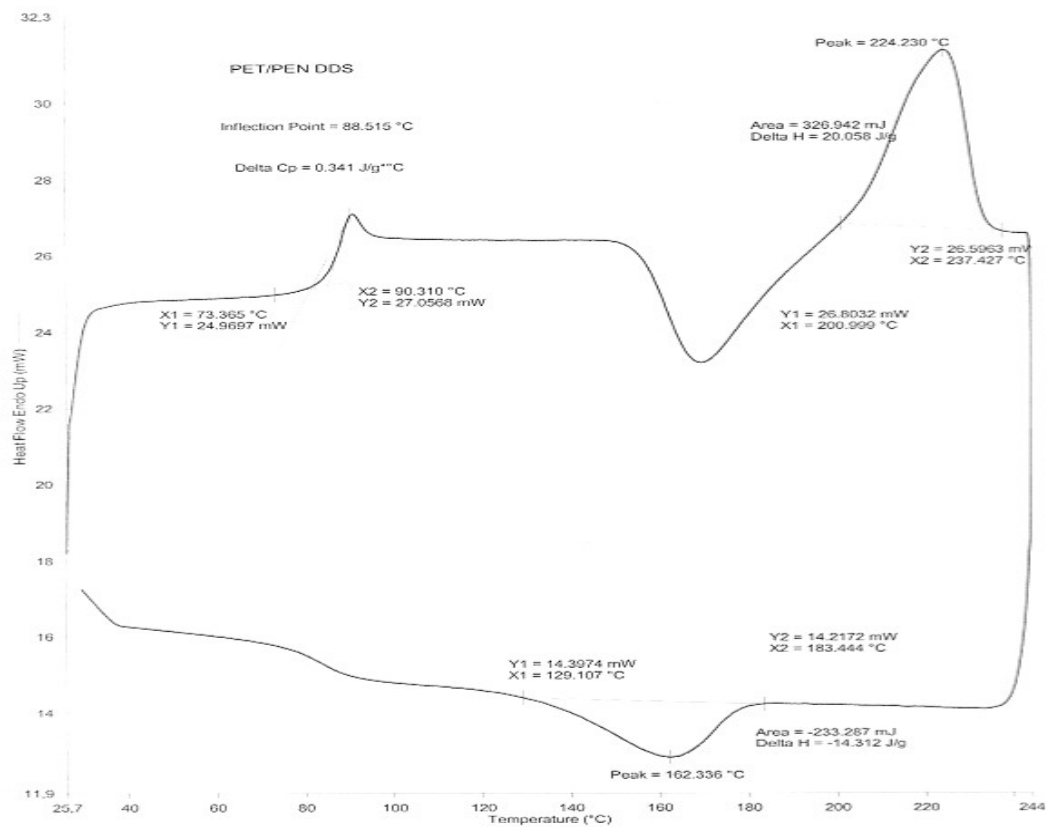
Obr. 15 DSC křivka – vlákno A – metoda 4



Obr. 16 DSC křivka – vlákno B – metoda 4

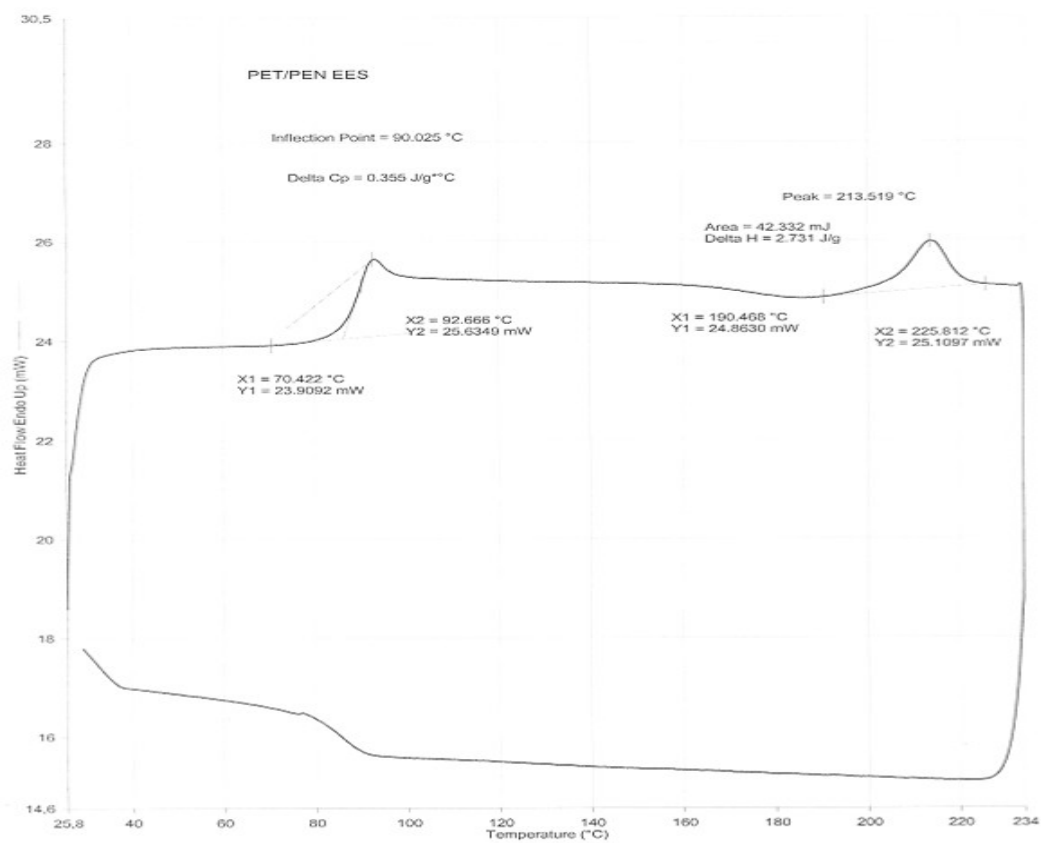


Obr. 17 DSC křivka – vlákno C – metoda 4



Obr. 18 DSC křivka – vlákno D – metoda 4





Obr. 19 DSC křivka – vlákno E – metoda 4